

LC28 – SOLUBILITÉ

9 octobre 2018

Victor Dansage & Zakarya Ouzit

*La première composante de la personnalité humaine
soluble dans l'alcool, c'est la dignité*

HEYWOOD BROAN

Niveau : CPGE

Bibliographie

- 🦉 *Chimie Tout-en-un, MPSI-PTSI, Fosset* → L'essentiel + contenus sur l'argentimétrie
- 🦉 *Chimie expérimentale - 1. Chimie générale, JFLM* → Pour toutes les manip présentées

Prérequis

- Transformation chimique
- Forces intermoléculaires et solvants
- Réactions acido-basiques
- Dosages

Expériences

- 🦉 Limite de solubilité de NaCl dans l'eau
- 🦉 Dosage colorimétrique de Cl^- par Ag^+
- 🦉 Formation et disparition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ selon le pH
- 🦉 Expérience de la pluie d'or

Capacités à développer

- Prévoir/expliciter la solubilité d'un soluté dans un solvant donné
- Calculer la solubilité d'un précipité à partir d'un produit de solubilité
- Établir un diagramme d'existence
- Réaliser un dosage par précipitation
- Mettre en évidence l'influence de paramètres extérieurs sur la solubilité

Table des matières

1 Solubilité d'une espèce dans un solvant	2
1.1 Interactions mises en jeu	2
1.2 Limite de solubilité	2
2 Équilibres hétérogènes en solution aqueuse	3
2.1 Produit de solubilité	3
2.2 Réactions de précipitation	4
3 Variation de la solubilité d'un composant	5
3.1 Effet d'ions communs	5
3.2 Influence de la température	5
3.3 Influence du pH	6
4 Entretien	7

Ce poly contient ce que Zakarya a présenté en leçon le 9 octobre ainsi que quelques ajouts suite aux commentaires de Martin Vérot lors de la correction. Les questions posées lors de l'entretien sont consignées en fin de poly.

Introduction

- Cuisson des pâtes, formation du tartre dans une bouilloire
- Importance dans l'industrie (ex : traitement des eaux usées, raffineries)

1 Solubilité d'une espèce dans un solvant

1.1 Interactions mises en jeu

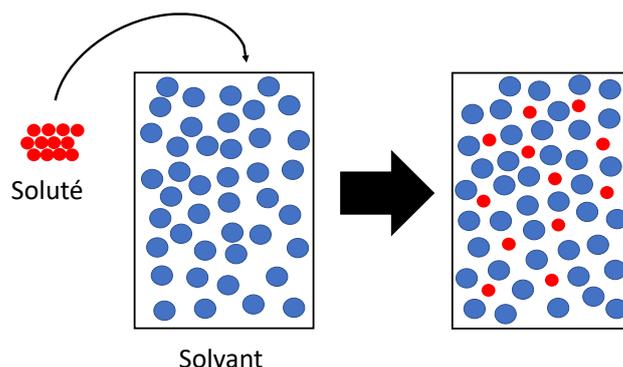


FIGURE 1 – Représentation schématique de la mise en solution d'un soluté donné. Le soluté est dissocié, solvato, puis dispersé par le solvant.

- Solvatation dans un solvant
- Interactions solvant-soluté, « qui se ressemble s'assemble »
- Exemples dans l'eau et le cyclohexane

	Eau	Cyclohexane
NaCl	très soluble	peu soluble
I ₂	peu soluble	très soluble

- Rôle des liaisons hydrogène, solubilité du sucre (assimilé au glucose) dans l'eau

1.2 Limite de solubilité



Limite de solubilité de NaCl

🔗 JFLM p 226

⌚ 2 min

Le but de la manip est d'illustrer la dissolution d'un solide ionique, ici NaCl, dans l'eau et de mettre en évidence d'une part sa limite de solubilité et d'autre part le fait que la saturation dépend du soluté.

- On prélève à l'éprouvette 20 mL d'eau distillée (ou plus, c'est juste pour ne pas avoir à ajouter trop de NaCl à l'étape d'après) à l'éprouvette graduée que l'on place dans un erlenmeyer de 50 mL.
- On dissout une pointe de spatule de NaCl dans l'erlenmeyer, puis on ajoute une grosse quantité de NaCl jusqu'à ce que les cristaux ne se dissolvent plus.
- Ajouter une pointe de spatule de CuSO₄ : la solution devient verte du fait de la formation du complexe de chlorure de cuivre CuCl₂ (*penser à mettre un papier blanc sous l'erlenmeyer pour bien voir le changement de couleur*).

Solubilité

Quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans 1 L de solvant pur.

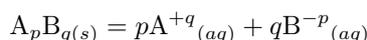
- Solution saturée en un soluté : solution dans laquelle on ne peut plus dissoudre de quantité supplémentaire de soluté
- La saturation d'une solution dépend du soluté : dans l'expérience, on a saturé la solution en chlorure de sodium, mais on ne l'a pas saturée tout court !

Les équilibres en solution peuvent être homogènes, comme la majorité de ceux que l'on a déjà rencontrés, mais également hétérogènes. Intéressons-nous à l'étude de ces équilibres **dans le cas des solides ioniques en solution aqueuse**.

2 Équilibres hétérogènes en solution aqueuse

2.1 Produit de solubilité

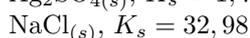
- Produit de solubilité d'un solide ionique $A_pB_{q(s)}$: constante d'équilibre thermodynamique associée à l'équilibre de dissolution du solide dans l'eau



$$K_s = \frac{[A^{+q}]^p \cdot [B^{-p}]^q}{1 \times (c^\circ)^{p+q}}$$

où l'activité du solides est prise égale à 1.

- Exemples de produits de solubilité à 25°C (source : <https://www.lachimie.net/outils/leskps.htm>) :

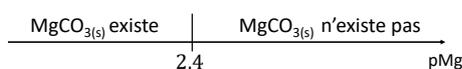


Remarque

Le produit de solubilité permet d'obtenir la solubilité du solide dans l'eau en écrivant la loi d'action des masses. Cependant, si un solide A a un plus grand K_s qu'un solide B, ça n'implique pas forcément que A est moins soluble dans l'eau que B. On peut prendre l'exemple de $AgCl_{(s)}$ et $Ag_2CrO_{4(s)}$ (voir plus loin pour les K_s).

- Diagramme d'existence d'un solide en solution aqueuse

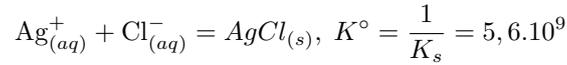
Exemple de $MgCO_{3(s)}$ $K_s = 4 \cdot 10^{-5}$ pour une concentration en ions carbonate $[CO_3^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Apparition du solide pour $pMg = -\log([Mg^{2+}]) = 2,4$.



2.2 Réactions de précipitation

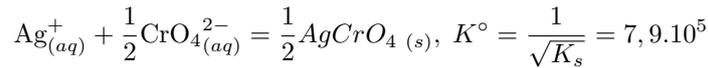
➤ **Précipité** : dispersion solide formée au sein d'une solution

Exemple de la formation du chlorure d'argent :



Cette réaction peut être utilisée comme réaction support d'un titrage mettant en jeu des ions argent ou chlorure. Prenons l'exemple du dosage par titrage par le nitrate d'argent des ions chlorure présents dans le sérum physiologique présent en laboratoire pour rincer les yeux en cas d'accidents.

Une façon de détecter l'équivalence du titrage est de se placer en présence d'ions chromate qui précipitent en présence d'ions argent pour donner un précipité de chromate d'argent de couleur rouge brique selon la réaction



Pour une concentration donnée d'ions chromate présents en solution, le chromate d'argent précipite pour une concentration en ions argent pour laquelle la réaction de précipitation est favorable thermodynamiquement, soit $Q_r < K^\circ$. Cela correspond alors à certaines valeurs de $\text{pAg} = -\log([\text{Ag}^+])$. Comment être sûr que la concentration en ions chromate choisie soit telle que le chromate d'argent précipite à l'équivalence du titrage ?

Le logiciel Dozzaqueux permet de simuler des titrages en chimie par la donnée des réactifs initialement présents dans le bécher et la burette. Par exemple ici, on réalise la simulation du titrage des ions chlorure de concentration voisine de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ par le nitrate d'argent concentré à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le logiciel calcule alors la concentration en tous les ions au cours du titrage et par extension toute grandeur se calculant à partir de la donnée des concentrations des espèces mises en jeu (pH, conductivité, potentiel de Nernst...). Ici, on accède à l'évolution du pAg en fonction du volume de nitrate d'argent versé (figure ci-dessous).

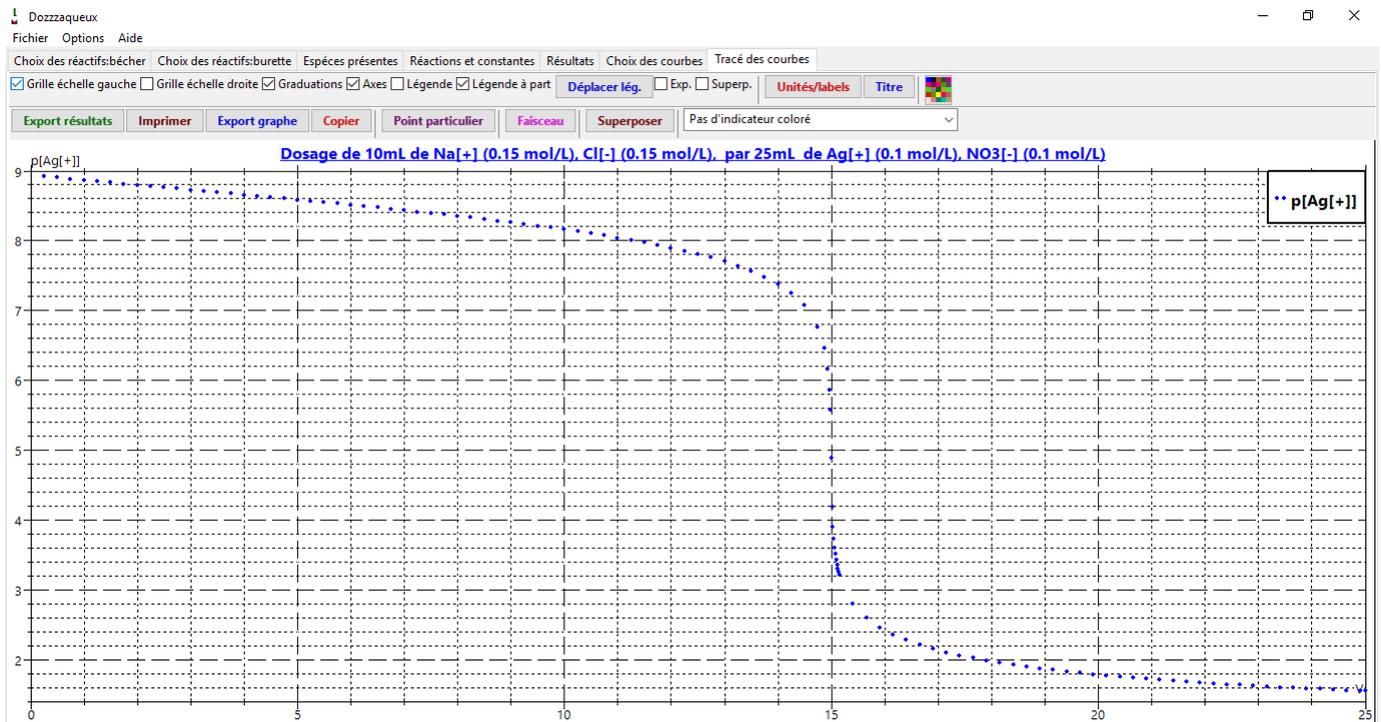


FIGURE 2 – Évolution du pAg en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté à la solution à titrer composée de sérum physiologique (ici, sans chromate de potassium). Courbe obtenue sur Dozzaqueux.

Le bon choix de la concentration en ion chromate dans la solution à titrer doit donner lieu à un pAg d'apparition du précipité compris entre 4 et 6 afin que l'apparition du précipité rouge ait lieu à l'équivalence du titrage (i.e. lorsque les ions chlorure deviennent le réactif limitant de la réaction de titrage). Le protocole présenté ci-dessus met en jeu une quantité de chromate de potassium telle que l'apparition du précipité de chromate d'argent ait lieu pour $\text{pAg} = 4,5$.



Dosage des ion Cl^- d'un sérum physiologique

↗ JFLM p 88

⊖ 10 min

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. Le livre de JFLM a permis de voir le cadre du dosage, mais le protocole présenté ici prend quelques libertés vis-à-vis de celui présenté dans le livre.

- Peser 100 mg de chromate de potassium $\text{K}_2\text{CrO}_{4(s)}$, les dissoudre dans 90 mL d'eau distillée (prélevés à l'éprouvette graduée) dans un bécher de 200 mL (pour être sûr de pas déborder).
- Prélever 10 mL de sérum physiologique à la pipette jaugée et les placer dans le bécher.
- Remplir une burette de 25 mL (a priori, 20 mL devraient suffire car on attend un volume à l'équivalence de l'ordre de 15 mL mais on sait jamais sur quel sérum on peut tomber le jour J...) de nitrate d'argent (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.

Avant l'équivalence, la solution est jaune pâle 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.

Il arrive que l'on veuille se débarrasser d'un précipité ou dans d'autres cas que l'on veuille plutôt en former un. Étudions alors divers paramètres permettant de changer la solubilité d'un précipité.

3 Variation de la solubilité d'un composant

3.1 Effet d'ions communs

➤ Influence de la solubilité d'un solide en fonction de la présence initiale d'ions composant le solide dans la solution.

Retour sur $\text{AgCl}_{(s)}$, calcul de la solubilité avec et sans ions chlorures présents initialement.

Application de la loi d'action des masses à la limite de disparition du précipité :

$$s = c^0 \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Même calcul avec cette fois-ci une concentration initiale c_0 en ions chlorure :

$$K_s = \frac{s'(s' + c_0)}{(c^0)^2} \Rightarrow s' = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_s c^0}}{2}$$

Effet d'ion commun

La présence initiale dans la solution d'un ion composant le solide diminue la solubilité du solide.

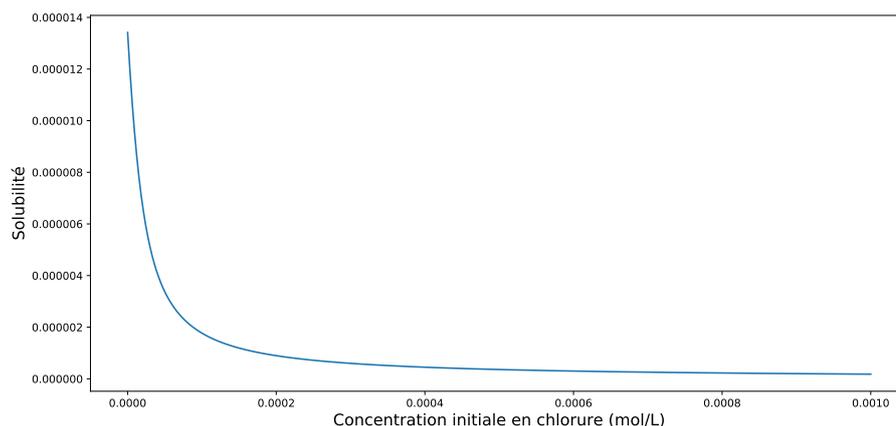


FIGURE 3 – Évolution de la solubilité du chlorure d’argent dans l’eau en fonction de la concentration initiale en ions chlorure. Courbe tracée sous Python.

3.2 Influence de la température



Pluie d’or (recristallisation de l’iodure de plomb PbI_2)

🔗 JFLM p 229

⌚ 5 min

Cette expérience a deux visées : montrer l’influence de la température sur la solubilité ainsi que développer l’intérêt de la solubilisation. Le protocole rédigé ici prend quelques libertés par rapport au livre de JFLM pour des raisons pratiques et de durée.

- Mettre quelques gouttes d’une solution d’iodure de potassium KI et quelques gouttes de sulfate de plomb PbSO_4 , toutes deux à 10% dans un tube à essai de gros diamètre (au plus 1 mL de chaque). Un précipité jaune se forme
- Compléter par 15 mL d’eau distillée.
- Chauffer sous hotte au bec électrique (ou au bain marie) le tube à essai jusqu’à ébullition.
- Refroidir le tube à essai dans un bain de glace. Le précipité recristallise sous la forme d’une « pluie d’or ».

Porter à ébullition la solution permet de solubiliser totalement le précipité d’iodure de plomb. Le refroidissement de la solution permet la recristallisation du solide.

En général, pour les solides ioniques, une élévation de la température correspond à une augmentation de l’énergie fournie au système, ainsi les liaisons au sein du solide sont plus facilement rompues et le solide est plus facilement dissocié. Ce n’est pas le cas de tous les solides, certains étant justement moins solubles à chaud (le tartre par exemple).

3.3 Influence du pH



Domaine d’existence de l’hydroxyde de cuivre (II)

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, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Ajouter cette fois-ci suffisamment d’acide nitrique concentré jusqu’à disparition du précipité.

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. Ainsi, en ajoutant de la soude, on augmente la concentration en ions hydroxyde et on augmente la solubilité des précipité riches en hydroxyde.

Conclusion

- Établissement d'équilibres hétérogènes en solution aqueuse.
- Propriétés de solubilité utiles en stratégie de synthèse (purification, extraction...).
- Applications en raffinerie (sélection des métaux par formation d'hydroxydes métalliques), traitement des eaux usées (floculation, précipitation).

4 Entretien

Questions

- Est-ce que vous connaissez une étape importante du retraitement des eaux qui joue sur la solubilité ?
- 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

- 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

- 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).

- Précautions à prendre pour la récupération des déchets ?

Dans le bidon de récupération des métaux et préférable de redissoudre les précipités

-Attention on ne peut pas comparer la solubilité en comparant simplement les K_s , c'est la différence principale avec les réaction acido-basiques et les K_a .

-Vous avez interprété dans une première approximation la solubilité comme liée à la nature des interactions au sein du solvant, donc liée à la variable thermodynamique H, est-ce suffisant ou y a-t-il d'autres effets ?

Il faut prendre en compte les effets entropiques donc en considérant la variable G. Solubilisation d'un solide favorisé entropiquement alors que non pour un gaz.

- 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

- Qu'est-ce qui fait que le sucre est soluble ?

Beaucoup de groupes hydroxyles qui vont pouvoir faire des liaisons hydrogène avec l'eau

- Si on n'est pas dans le domaine d'existence du précipité, peut-on dire qu'on est à l'équilibre ?

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 pK_s .

-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, Al^{3+} 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.

Remarques

- Attention à la typographique pour les slides projetées.
- C'est mieux de présenter une courbe qu'un tableau de valeurs.
- Penser à mettre un papier blanc pour les dosages colorimétriques (ou avec indicateur de fin de réaction)
- Dans la définition de solubilité préciser dans un litre de solvant PUR.
- Si pas la même stœchiométrie on ne peut pas comparer les K_s .
- Partie 3 un peu courte, il y a moyen de faire beaucoup plus d'expériences qualitatives.