
LC27 : SOLUBILITÉ.

Niveau

CPGE MPSI

Commentaires du jury

—

Bibliographie

- La leçon de Gauthier Legrand et Francis Pagaud
- Fosset Chimie tout en 1

pré-requis

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

Expériences

—

Table des matières

1	Equilibre hétérogène en solution aqueuse	2
1.1	Expérience introductive	2
1.2	Définitions	2
1.3	Existence et rupture d'équilibre	3
2	Facteurs d'influence	3
2.1	Température	3
2.2	Effet d'ions commun	4
2.3	Influence du pH	4
3	Etude expérimentale de la solubilité	5
3.1	Mesure par conductimétrie	5
3.2	Mesure par titrage colorimétrique	6

Introduction

Mécanisme de dissolution : Cette vidéo. ou celle là

La solubilité d'un soluté dans un solvant traduit sa capacité à être dissous dans un solvant (pur). Ce soluté peut être gazeux, liquide ou solide à la base. La dissolution met en jeu de la solvation, c'est à dire un agencement des molécules de solvants autour des molécules de solutés qui permet de dissocier et séparé le soluté.

On dit souvent que le réchauffement climatique est responsable de la disparition de la grande barrière de corail en Australie, *via* l'émission de dioxyde de carbone. Nous allons voir aujourd'hui comment interpréter le lien entre les 2 phénomènes. Pour la culture, c'est de l'aragonite qui forme l'exosquelette du corail, c'est à dire un minérale de carbonate de calcium avec des traces de Sr, Pb et Zn), en générale le calcaire c'est de la calcite (qui est tout pareil niveau constitution, mais différent)

1 Equilibre hétérogène en solution aqueuse

1.1 Expérience introductive



On dissous du sel dans l'eau... Ça marche.

On essaye de dissoudre du sel dans une solution saturée : ça marche pas.

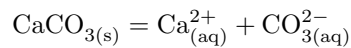
On essaye de dissoudre du sucre dans la solution saturée en sel : ça marche.

On introduit ainsi la notion de saturation : on dit qu'une solution est saturé si le solvant ne peut plus solvater de soluté.

On observe également que l'on parle de saturation uniquement pour une espèce. La solution est saturée en sel mais peut encore y dissoudre du sucre.

1.2 Définitions

Le corail est caractérisé par son exosquelette de calcaire. Or ce calcaire peut se dissoudre selon la réaction :



On a un équilibre hétérogène. Nous pouvons définir une constante de réaction associée à cette réaction :

	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$=$	$\text{Ca}_{(aq)}^{2+}$	$+$	$\text{CO}_{3(aq)}^{2-}$
Etat initial	n_0		0		0
Etat final	$n_0 - \xi_m$		ξ_m		ξ_m

TABLE 1 – Tableau d'avancement avec ξ_m l'avancement maximal.

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

Dans un cas général on définit la constante d'équilibre de dissolution comme la constante de réaction associée à la réaction de dissolution, c'est à dire :

$$K_s = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Or dans le cas de la dissolution d'un solide l'activité d'un solide est prise égale à 1 et l'activité d'espèce en solution dans l'hypothèse des solution idéale dilué s'identifie à sa concentration normalisé par $c^\circ = 1\text{mol/L}$. K_s de CaCO_3 : $10^{-8,3}$

Comme les variations de la constante d'équilibre en fonction des réactions sont très grandes (FeOH_3 : 10^{-38} , NaCl : 40) on utilise une échelle logarithmique : $pK_s = -\log(K_s)$.

On prends un autre exemple pour montrer qu'il faut faire attention avec les coefficients stoechiométriques :



Note : PbI_2 est utilisé dans les matériaux détecteurs de photon à haute énergie

$$K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2}{c^3} = 4.41 \times 10^{-9} \quad \text{à } 20^\circ\text{C}$$

Solubilité : On définit la solubilité comme la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution. Cela s'exprime en mol/L ou en g/L.

	$\text{PbI}_2(\text{s})$	$=$	Pb^{2+}	$+$	2I^-
Etat initial	n_0		0		0
Etat final	0		s		$2s$

TABLE 2 – Tableau d'avancement avec ξ_m l'avancement maximal

On a donc

$$K_s = 4s$$

On a donc $s = (K_s/4)^{1/3} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Pour le calcaire : $pK_s = 8.3$ à 20°C , donc $s = \sqrt{K_s} = 7.08 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Une fois que la solution est saturée, les concentration en soluté n'évolue plus même en rajoutant du solide. Il est important de noter que la donnée seule de K_s est insuffisante (il faut prendre en compte la stoechiométrie).

Cependant il arrive que tous le solide soit dissous.

1.3 Existence et rupture d'équilibre

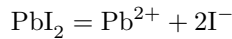
Si il y a moins de $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de PbI_2 dans un litre alors avec le tableau d'avancement on observe qu'il n'y aura pas de solide. On dit qu'il y a rupture d'équilibre car l'un des constituant du système disparaît.

On peut alors tracer un diagramme d'existence. On trace les zones d'existence du solide en fonction de pI par exemple en se fixant que la concentration vaut $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \text{e} - 3 \text{ mol/L}$. On fait le diagramme. On remarque que ce diagramme dépend de la concentration en Pb^{2+}

2 Facteurs d'influence

2.1 Température

On reprends la dissolution de PbI_2 .



Pluie d'or, JFLM1 p.229 Le tube à essai contenant le solide est mis dans un cristalliseur d'eau chaude. L'ensemble est plongé dans un cristalliseur d'eau froide, on observe la précipitation. On peut aussi mettre la vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=AO67MnZaAvQ>

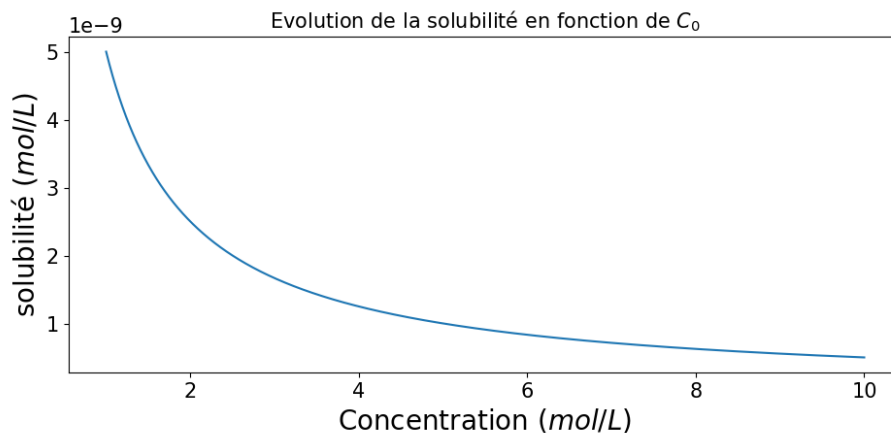
C'est le principe utilisé dans les recristallisations. En effet, on chauffe pour solubiliser tout le solide et les impureté et on refroidit de sorte à faire cristalliser uniquement le solide d'intérêt. Il est à noter que nous avons vu plus haut que si on a un solide à l'équilibre dans un solvant, c'est que la solution est saturée en le soluté. Cela signifie que lors d'une recristallisation on perd un peu de produit. C'est pour cela que l'on utilise souvent une ampoule de coulée pour mettre le minimum de solvant nécessaire à solubiliser notre produit d'intérêt.

Interprétation : Le produit de solubilité augmente avec la température. C'est le cas pour la plupart des solides ioniques. On peut interpréter cela de manière simplifier en disant que les liaisons du solide sont plus facilement rompues avec la température. D'un point de vue thermodynamique nous pouvons utiliser la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{Cela signifie que } \Delta_r H^\circ > 0$$

Cependant ce n'est pas une règle générale. En effet pour les gaz par exemple il sont en général moins soluble dans l'eau à chaud.

Il se trouve que c'est aussi le cas pour le calcaire qui est moins soluble à chaud (on lave le tartre à l'eau froide). Aussi on ne peut pas expliquer la disparition des coraux avec cela.



2.2 Effet d'ions commun

L'effet d'ions commun consiste à prendre en compte le fait qu'avant l'introduction du solide il puisse déjà exister des ions dans la solution.

Reprenons l'exemple du calcaire, mais cette fois si on considère qu'il y a au début une concentration C_0 en CO_3^{2-} :

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$=$	Ca^{2+}	$+$	CO_3^{2-}
Etat initial	Excès		0		C_0
Etat final	Excès		s		$C_0 + s$

On peut alors calculer s :

$$K_s = \frac{s(C_0 + s)}{c^{\circ 2}}$$

Donc $s = \frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_s}}{2}$. On compare avec le cas $C_0 = 0$: s diminue avec la concentration en ions déjà dissous. Code sur les ions commun.

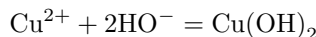
Bonus : C'est ce principe qui est utilisé dans le titrage du sérum physiologique avec la méthode de Mohr : Le principe est que l'on désire déterminer la concentration de Cl^- en utilisant comme réaction de dosage la réaction de formation de AgCl . La fin de titrage se repère par la fin de précipitation, cependant c'est pas vraiment repérable en pratique. Alors on utilise une autre réaction de dissolution pour faire un dosage calorimétrique. On utilise la précipitation de Ag_2CrO_4 . On forme préférentiellement AgCl , cependant quand on aura introduit des Ag^+ en excès alors il y aura précipitation de Ag_2CrO_4 . Pour que cela arrive exactement à l'équivalence, on choisit la concentration de CrO_4 en fonction de la concentration où l'on veut utiliser la précipitation.

Regardons de plus près le cas du corail : le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau en s'associant avec une molécule d'eau, sous la forme H_2CO_3 . Cette espèce est un diacide (pK_a : 6.4 et 10.3) dont la dibase conjuguée est CO_3^{2-} . Mais alors, il y aurait un effet d'ions commun à prendre en compte, mais le lien n'est pas évident.

En effet, il faut également prendre en compte le pH pour en savoir plus sur la concentration en CO_3^{2-} .

2.3 Influence du pH

Pour illustrer l'influence du pH, commençons par une expérience : On fait la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en fonction du pH.

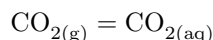


$$K_s = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{c^{\circ 3}} \implies \text{p}K_s = \text{pCu} + 2\text{p}K_e - 2\text{pH}$$

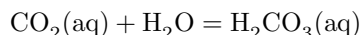
Expérience qualitative : porteur p. 266, on fait précipiter du cuivre

Regardons ce qu'il se passe dans le cas du corail :

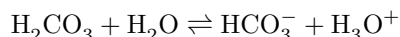
— Le $\text{CO}_{2(g)}$ commence par se dissoudre dans l'eau :



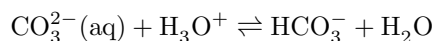
— Dissous dans l'eau, le dioxyde de carbone s'associe avec une molécule d'eau :



— H_2CO_3 est un diacide qui peut se dissocier ($\text{pK}_a = 6.4$) :

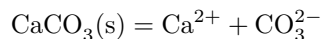


— L'acidification entraîne la consommation des ions carbonates :



La concentration en CO_3^{2-} diminue en conséquence.

— Ainsi par effet d'ions commun dans le sens opposé on a une dissolution du corail :

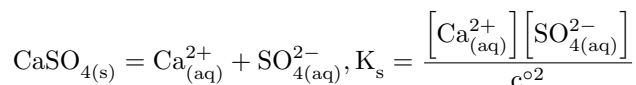


L'influence du pH est assez indirecte, mais c'est bien ce qui est à l'oeuvre ici.

3 Etude expérimentale de la solubilité

3.1 Mesure par conductimétrie

Mesure du pK_s du sulfate de calcium On a vu et expliquer la solubilité, nous allons maintenant mettre en place une (deux) manipulation permettant de mesurer la constante de solubilité.



Protocole : Brénon-Haudrat p. 108, et fascicule de TP préparer la solution à l'avance.

- Préparer une solution saturée de sulfate de calcium, en en dissolvant dans un bécher d'eau jusqu'à ce qu'il reste du solide. Il faut bien attendre pour que la solution soit saturée.
- Filtrer la solution. Il en faut assez pour que l'électrode trempe dedans entièrement mais pas besoin d'un volume précis.
- Étalonner le conductimètre.
- Mesurer la conductivité de la solution. La stabilisation peut prendre un peu de temps. L'agitation aide à stabiliser.
- Mesurer également la conductivité de l'eau distillée pour se passer de son influence.
- Connaissant les conductivités molaires spécifiques à 25 degrés, on a une estimation des concentrations en Ca^{2+} et SO_4^{2-} .

Sans Debye-Huckel :

Loi de Kaulrosch :

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_{i \text{ ions}} \lambda_i^{\circ} c_i = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} + (\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^{\circ} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ}) c$$

Car les 2 ions sont présents en égale concentration.

Ansi,

$$K_s = c^2 = \left(\frac{\sigma - \sigma_{H_2O}}{\lambda_{Ca^{2+}}^\circ + \lambda_{SO_4^{2-}}^\circ} \right)^2$$

On a : $\lambda_{Ca^{2+}}^\circ = 11.9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{SO_4^{2-}}^\circ = 16.0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Cependant, le résultat obtenu n'est pas correct, on attend $pK_s = 4.62$. Les limites du modèles sont :

- 2 ions s'attirent : il est possible de former des paires d'ions, qui sont alors non chargées et ne contribuent pas à la conduction.
- On n'a pas pris en compte l'activité acido-basique des ions.

Elle est tout de même assez faible : ($pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1.9$, je n'ai pas trouvé pour le calcium ($\text{Ca}(\text{OH})^+?$). *autredans Brnon-Haudrat*.

Pour corriger l'activité des ions, on utilise le modèle de Debye-Huckel. Sans entrer dans les détails, c'est un modèle qui prend en compte les associations par paires d'ions. Les calculs sont dans le Brénon. On obtient un meilleur résultat.

La mesure par conductimétrie est bien plus subtile qu'il n'y paraît. D'où :

3.2 Mesure par titrage colorimétrique

Même livre, qui propose apparemment une étude expérimentale complète de la solubilité. mais on aura probablement pas le temps de le faire.

Conclusion

La pollution c'est mal.

On a vu plusieurs aspects de la solubilité et quels facteurs l'influencent. On n'a pas mentionné le solvant, mais ça joue aussi évidemment.

Entre 1987 et 2014, la grande barrière de corail a perdu 50% de ses coraux. L'acidification des océans n'en est pas la seule cause : la surpêche, la surexploitation, la construction de ports, les baigneurs, pollution au cuivre à cause des peintures des coques de navires, pollution aux métaux lourds, déséquilibre de prédation, augmentation de la température de la mer... Or, ces récifs représentent une immense réserve de biodiversité et un abri pour un grand nombre de poissons, pour lesquels la disparition du corail est une menace. Des recherches sur les causes de disparitions sont par ailleurs toujours en cours.

Plus tard, on ajoutera une dimension à l'étude de la solubilité et des solutions aqueuses en général avec l'étude des diagrammes E-pH.