

LC27 – SOLUBILITÉ

5 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : CPGE (MPSI)

Programme officiel (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

- ↗ *HPrépa PCSI, Durupthy* → Contenu de la leçon, très complet
- ↗ *Tout-en-un PCSI, Fosset* → Très bien aussi, utile pour avoir une autre vision et compléter le Durupthy
- ↗ **JFLM1** → Manip quantitative
- ↗ **Daumarie** → Solubilité de NaCl dans l'eau et le cyclohexane
- ↗ **Porteu-de Buchère** → Manips qualitatives (p266)

Prérequis

- Réactions acido-basiques
- Quotient réactionnel
- Dosage potentiométrique

Expériences

- ☞ Dissolution de NaCl dans de l'eau
- ☞ Influence de la température
- ☞ Influence du pH
- ☞ Effet d'ions communs
- ☞ Solubilité de NaCl dans l'eau et dans le cyclohexane

Table des matières

1	Équilibre hétérogène en solution aqueuse	2
1.1	Solubilité d'un solide	2
1.2	Constante d'équilibre	3
1.3	Condition d'existence du solide	4
2	Facteurs d'influence de la solubilité	4
2.1	Effet d'ion commun	4
2.2	Influence de la température	5
2.3	Effet du pH	6

Introduction

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. Pour autant, le tartre n'apparaît pas dans l'eau qui sort directement du robinet. D'où vient alors ce tartre et pourquoi n'existe-t-il sous forme solide qu'à certains endroits de notre maison ? Pour comprendre cela, nous allons étudier la notion de solubilité des composés chimiques. Nous nous limiterons dans cette leçon à la solubilité des solides ioniques en phase aqueuse.

1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse

1.1 Solubilité d'un solide



Dissolution du NaCl et AgCl dans l'eau



Introduire petit à petit du NaCl ($K_s = 32,98$, $M = 58,44$ g/mol) dans 20 mL d'eau (penser à mettre un barreau magnétique pour faciliter la solubilisation). Constater qu'un dépôt de NaCl persiste au fond du bécher après en avoir ajouté une grande quantité (7 g environ pour 20 mL).

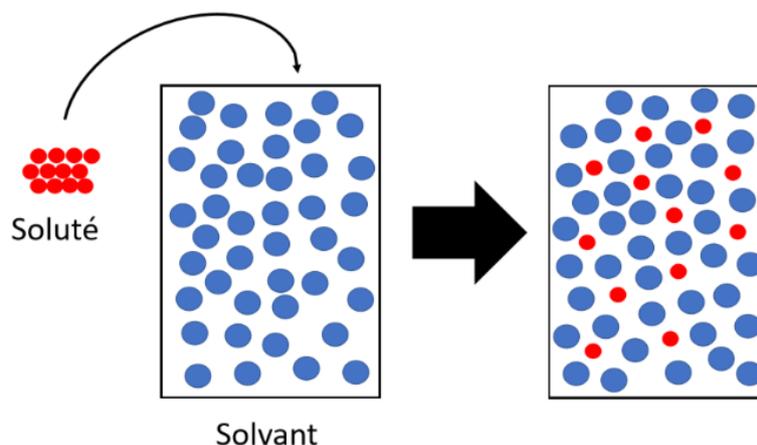
Effectuer la même chose avec du AgCl ($K_s = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $M = 143,32$ g/mol) et constater que le précipité apparaît directement dans le bécher.

Attention : Si vous voulez comparer qualitativement la solubilité de deux solides ioniques, il faut avoir deux solides de même stoechiométrie. De plus, l'exemple 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). À ne pas utiliser de manière quantitative !

La **solubilité** d'un solide A est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solvant (par exemple l'eau). On peut l'exprimer de 2 façons différentes :

- en quantité de matière : $s = \frac{n(A)}{V}$ en mol/L
- en masse : $t = \frac{m(A)}{V}$ en g/L

Tant que la quantité de A est inférieure à cette quantité maximale, les entités (ions pour un solide ionique, des molécules de solide...) formant le solide sont dissociés et **solvatés** par le solvant. La solubilité d'un solide va donc dépendre des interactions entre le solide et le solvant : un solide apolaire sera bien solvaté dans un solvant apolaire et inversement.



Par exemple, NaCl est soluble dans l'eau mais très peu dans le cyclohexane. C'est l'inverse pour I₂.

Une fois qu'on a dépassé la solubilité d'un solide, on dit que la solution est **saturée** en ce solide. On a alors apparition d'un **précipité**.

Attention

La solubilité s'exprime peut-être en mol/L, mais il s'agit bien d'une **quantité de matière** et non d'une concentration ! En effet, ça n'a pas de sens de parler de la concentration d'un solide... Le programme est très strict à ce niveau là, ne jamais s'amuser à sommer une solubilité et une concentration sauf si on précise qu'on est dans 1 L.

1.2 Constante d'équilibre

On définit le **produit de solubilité** K_s comme étant la constante d'équilibre de la dissolution du solide, en prenant un coefficient stoechiométrique de 1 pour le solide. On définit également le pK_s par la relation $pK_s = -\log(K_s)$.

Exemples

Équation de dissolution	K_s à 298 K
$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$10^{-9.7}$
$\text{Fe}_2\text{S}_3_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$	10^{-85}
$\text{I}_2_{(s)} \rightleftharpoons \text{I}_2_{(aq)}$	$10^{-2.9}$

On peut relier K_s à la solubilité s d'un solide. Prenons l'exemple de la dissolution d'AgCl vue en introduction.

	AgCl _(s)	Ag ⁺	Cl ⁻
État initial	excès	0	0
Équilibre	excès	s	s

On alors à l'équilibre $K_s(\text{AgCl}) = Q = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{(C^o)^2} = \frac{s^2}{(C^o)^2}$ donc $s = C^o\sqrt{K_s} = 1.99 \times 10^{-5}$ mol/L (ou $t = 1.91 \times 10^{-3}$ g/L), ce qui montre qu'on peut dissoudre que très peu d'AgCl dans l'eau comme on l'a vu dans la manip introductive.

On peut le faire également lorsque la stoechiométrie est moins triviale, comme avec l'équation $\text{Fe}_2\text{S}_3_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$:

	Fe ₂ S ₃ (s)	2Fe ³⁺	3S ²⁻
État initial	excès	0	0
Équilibre	excès	2s	3s

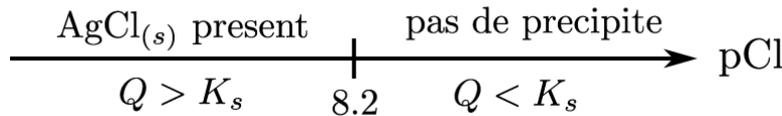
À l'équilibre, $K_s = Q = \frac{(2s)^2(3s)^3}{(C^o)^5}$ donc $s = C^o \left(\frac{K_s}{2^2 3^3} \right)^{\frac{1}{5}} = 3.9 \times 10^{-18}$ mol/L.

1.3 Condition d'existence du solide

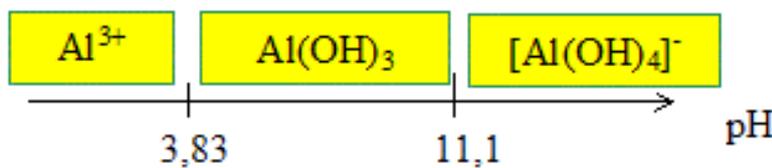
Selon la valeur du quotient réactionnel Q correspondant à la réaction de dissolution, on peut déterminer si le précipité peut apparaître ou non :

- si $Q < K_s$, le solide est totalement dissous.
- si $Q = K_s$, on est à l'équilibre. La solution est saturée en solide.
- si $Q > K_s$, on a dépassé la solubilité du solide et le précipité persiste en solution.

On peut donc tracer le **diagramme d'existence** du solide en fonction de la concentration d'une des espèces dissoutes. Par exemple, pour AgCl, on peut fixer $C=[Ag^+]=0.1$ mol/L et ajouter peu à peu des ions Cl⁻. Alors $Q = \frac{C[Cl^-]}{(C^o)^2}$. Le solide existe ssi $Q \geq K_s$ donc ssi $pCl = -\log[Cl^-] \leq pK_s + \log C = 8.2$. On obtient donc le diagramme d'existence suivant :



On peut avoir des diagrammes un peu plus compliqués, comme par exemple pour Al(OH)₃ qui peut se dissoudre selon deux manières différentes en fonction du pH (on verra ça dans la seconde partie de la leçon).



2 Facteurs d'influence de la solubilité

Maintenant que l'on a vu toute la théorie derrière la solubilité, il est temps de regarder des cas pratiques de calcul de solubilité, et de trouver les facteurs principaux qui influencent la solubilité d'une espèce.

2.1 Effet d'ion commun

Reprenons notre solution d'AgCl, et ajoutons de l'acide chlorhydrique en concentration $c_0 = 0.01$ mol l⁻¹.

Instinctivement on se dit que si on ajoute des ions Cl, on prend de la place, et on en laisse moins pour les ions Cl du AgCl. Nous allons vérifier cela par le calcul.

État	$\text{AgCl}_{(s)}$	$= \text{Ag}_{(aq)}^+$	$+ \text{Cl}_{(aq)}^-$
Initial	Excès	0	c_0
Final	Excès	s	$c_0 + s$

À l'équilibre on a $Q = K_s = s(s + c_0)$. Ainsi

$$s = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_s}}{2} = 1.78 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$$

On avait obtenu $s = 1.99 \times 10^{-5}$ mol/L sans avoir d'ions Cl^- au départ. En ajoutant une quantité très faible d'ions chlorure, on a donc divisé par 1000 la solubilité d'AgCl!

L'effet d'ions commun diminue la solubilité d'un solide ionique. Il se produit lorsqu'une autre espèce dissoute a un ion en commun avec celle que l'on veut dissoudre.

Malheureusement le tartre c'est du CaCO_3 , et franchement y'a pas grand chose qui nous fait de l'ion commun en cuisine pour s'en débarrasser. Par contre un truc qui intervient souvent en cuisine c'est la chaleur!

2.2 Influence de la température

Une expérience très célèbre pour montrer l'effet de la température, c'est l'expérience de la pluie d'or. le principe est simple, on va dissoudre du diiodure de plomb dans de l'eau. Sauf que la solubilité du composé dépend de la température, comme nous allons le voir tout de suite!



Pluie d'or

↗ Internet

⊖ 5mn

Dans un gros tube à essai, mélanger 0,5 mL d'une solution de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à 2,5% avec 0,5 mL d'iodure de potassium KI à 2,5% dans 10 mL d'eau distillée. Observer bien l'apparition du précipité jaune PbI_2 .

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 PbI_2 étant de 0,69 g/L à 20°C et de 4,2 g/L 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.

On peut aussi faire la pluie d'or en vidéo

<https://youtu.be/5-753fEk7Nw>.

La réaction étudiée est la dissolution du précipité jaune $\text{PbI}_2(s)$. Le solide est formé immédiatement par mélange de deux solutions de iodure de potassium KI et de nitrate de plomb NO_3Pb .

On chauffe la solution (malheur c'est un bec Bunsen! On en profite pour étaler sa science et préciser qu'on sait que c'est désormais interdit au lycée et qu'on peut le remplacer par un bain-Marie) et hop le précipité disparaît (logique car on a dit que c'était le cas pour la majorité des précipités).

Quand on arrête le chauffage et qu'on laisse tranquillement la solution revenir à température ambiante le précipité réapparaît lors d'un phénomène vachement joli qu'on appelle pluie d'or (même si c'est du plomb).

Dans ce cas là on fait une autre expérience :



Solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

🔗 ma tête

⊖ 2mn

C'est un des composants principaux de l'eau de chaux (qui détecte le CO_2).

Dissoudre à froid dans un bain de glace un maximum de la substance (15g dans 10mL), puis observer qu'il réapparaît en chauffant !

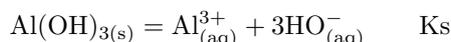
0,77 g/L (eau, 100°C) mais 1,85 g/L à 0

Attention au piège !. La variation de la constante d'équilibre avec la température n'est 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.

On peut expliquer le dépôt de calcaire sur la bouilloire par la faible solubilité à chaud de cette espèce, mais maintenant, si on veut l'enlever, comment on fait ?

2.3 Effet du pH

Le pH est peut-être notre ami ! Supposons que l'espèce dissoute soit faite intervenir les couples acide-base de l'eau. Par exemple :



Alors si on ajoute à l'état d'équilibre un acide, comme HCl, on va le faire réagir avec HO^- . Or si HO^- disparaît, il se passe l'inverse d'un effet d'ions communs, on tire l'équilibre dans le sens de la dissolution !



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

🔗 Porteu-de-Buchère p.83-86

⊖ 10mn

Dans un bécher de 250 mL, introduire $V_0 = 10$ mL de chlorure d'aluminium AlCl_3 à 0,1 mol/L et 5 mL d'acide chlorhydrique HCl à 0,1 mol/L. Compléter à 100 mL avec de l'eau distillée.

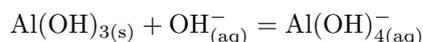
Doser la solution avec de la soude NaOH à 0,2 mol/L et suivre l'évolution de la réaction par pH-métrie. Verser au maximum 30 mL de soude (penser à re-remplir la burette!).

Les points d'équivalence auront lieu vers 3 mL, 17 mL et 22 mL, donc ne perdez pas de temps entre 5 et 15 mL.

Vérifier l'apparition puis la disparition du précipité en solution.

ATTENTION

La deuxième réaction provoquant la redissolution du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ en solution est une réaction de complexation



La complexation n'étant pas au programme des MPSI, elle n'est **PAS À PRÉSENTER À L'ORAL** ! De toute façon, ça arrive en fin de burette et vous aurez pas le temps de re-remplir votre burette donc gardez ça de côté pour les questions.

La variation du pH en fonction du volume de soude ajouté est présentée figure en dessous. Analysons chaque partie du graphique :

- jusqu'à 3 mL, on dose les ions oxonium H_3O^+ en solution (acide fort-base forte).
- à 3 mL, on précipite notre solide ionique 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 dû à la première réaction acide fort-base forte. Là on explique le rapport pH-solubilité. C'est CETTE ÉQUIVALENCE LÀ qu'on exploite après
- à 19,5 mL, on a le saut de pH caractéristique de la consommation totale des ions Al^{3+} présents en solution. La soude ajoutée augmente alors fortement le pH de la solution.
- à 25 mL, on a la re-dissolution du précipité selon l'équation de complexation.

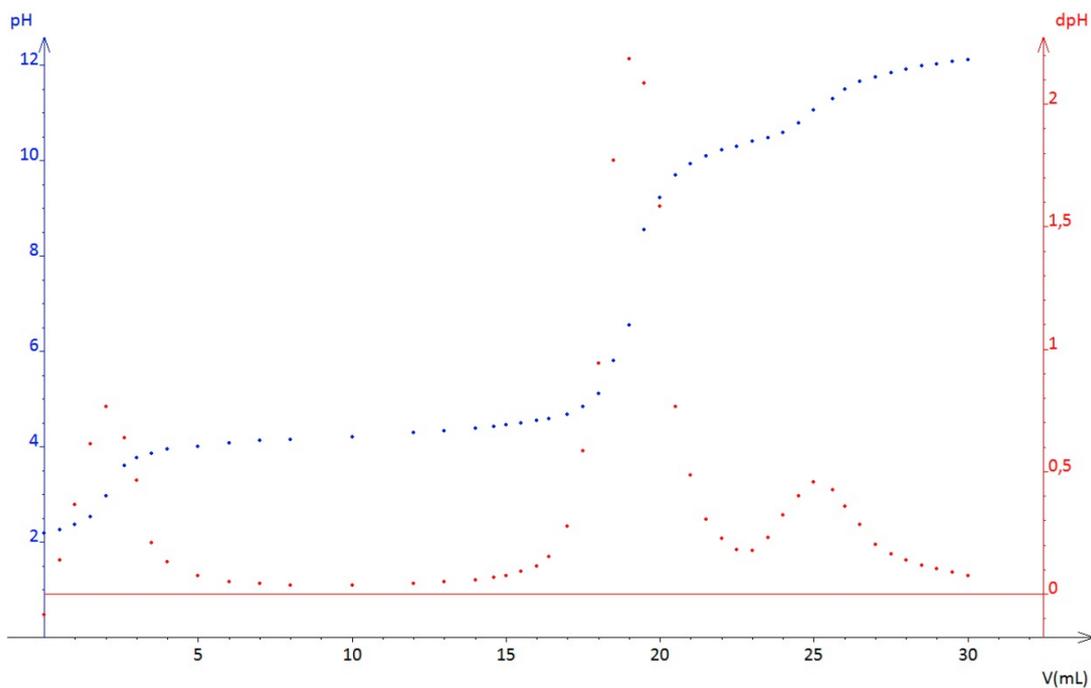


FIGURE 1 – Variation du pH (en bleu) et de la dérivée du pH (en rouge) en fonction du volume de soude ajouté dans le bécher. Est-ce qu'il est pas MAGNIFIQUE ce graphe ?

Analyse quantitative :

On peut remonter au K_s : à l'apparition du solide, il y a

$$Q = K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{c^{o4}} = \frac{1}{c^{o4}} \frac{c_0 V_0}{V_{\text{tot}} + V} \times 10^{3(\text{pH}-14)} \quad (1)$$

En pratique on trouve $K_s = \frac{0.1 \times 10}{100 + V_{eq}} 10^{3(\text{pH}-14)}$

Incertitude : On prend l'incertitude sur pH et sur V_{eq} . Le reste est considéré parfait.

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

Valeur tabulée : $K_s = 2.5 \times 10^{-33}$

Conclusion

En pratique, pour dissoudre du calcaire : eau glacée et acide!! Si vous voulez enlever votre tartre, brosser vous les dents avec de l'acide chlorhydrique.

Cependant il y a aussi les effets de cinétique à prendre en compte, surtout si on veut faire des réactions de dissolution à échelle industrielle, car plus il fait froid, plus les réactions vont lentement!