

LC 27 : Solubilité

Niveau : CPGE (MPSI)

Prérequis : Constante d'équilibre/quotient réactionnels, acide-base, pH-métrie, conductimétrie.

Bibliographie :

- **Chimie MPSI** Dunod (Fosser)
- **Physique-chimie PTSI**, Ellipses (Finot)
- **Chimie expérimentale 1**, JFML
- Pour le traitement des eaux usées :
<https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/precipitations-chimiques/autres-precipitations-cas-des-anions>

Introduction :

→ **Protocole 1 (rapide)**

On met un peu de sel dans de l'eau. Il semble se dissoudre sans trop de problème, il disparaît. Si on continue à en mettre, le sel cesse de se dissoudre. Le problème ne vient pas du fait que la dissolution serait plus lente : on pourra voir à la fin de la leçon que le sel non dissous est toujours là. Il y a donc une limite à la quantité de solide que l'on peut dissoudre dans un solvant. Dans un premier temps, on va présenter les différentes notions qui permettent de décrire cet équilibre de solubilité, puis nous verrons quels sont les facteurs qui influencent sur cet équilibre. Enfin (si on a le temps, sinon on peut le proposer en activité aux élèves en conclusion) on étudiera une application particulière : le traitement des eaux usées.

I - Equilibre de solubilité

1) Produit de solubilité

On part d'une situation proche de la situation d'introduction, où on avait une partie du sel solide qui ne se dissolvait pas dans l'eau : on remplace le NaCl par AgCl. On a un mélange de plusieurs phases, on parle d'équilibre hétérogène. Dans notre cas (mais formalisme généralisable bien sûr) :



La constante caractérisant notre équilibre se note K_s , correspondant à la dissolution d'un solide dans un solvant. On a :

$$K_s = a(\text{Ag}^+)a(\text{Cl}^-)/1$$

En effet l'activité du solide pur est de 1. Si les concentrations sont suffisamment faibles (pas toujours le cas, genre NaCl on a $K_s \approx 32$, pas correct d'estimer que l'activité est la concentration), et qu'on omet d'écrire les $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$, on a :

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

Dans le cas du chlorure d'argent, on trouve $K_s = 10^{-9,752}$ à 298 K ce qui justifie les faibles concentrations.

Remarques :

- Comme toute constante, est fonction de la température $K(T)$.
- Si l'équilibre de solubilisation correspond à un équilibre entre solide (ionique) et ions, on parle de produit de solubilité.
- Cette constante n'a de sens que si le solide est effectivement présent dans la solution, c'est à dire que la solution soit saturée.

Ici on a fait un cas assez simple, on peut mentionner $Fe_2S_{3(s)}$, qui donne $K_s = [Fe^{+3}]^2[S^{2-}]^3 = 10^{-85}$ à 298 K.

2) Condition d'existence du solide

On a précisé que le K_s n'était valable que dans le cas où le solide est effectivement présent (solution saturée). Il existe néanmoins un critère qui permet de savoir si, à partir des concentration des ions introduits, on a la présence d'un solide, que l'on qualifie de précipité.

Pour un mélange d'ion Ag^+ et Cl^- , on va noter le coefficient de réaction $Q = [Ag^+][Cl^-]$, où interviennent les concentrations initiales en ions introduits. Le critère est le suivant :

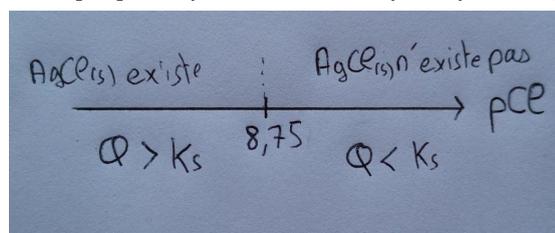
- Si $Q < K_s$, on a pas de saturation, le solide n'existe pas
- Si $Q = K_s$, on a un équilibre, la solution est dite saturée.
- Si $Q > K_s$, on a précipitation jusqu'à atteindre $Q = K_s$.

On applique ce critère au cas de l' $AgCl$, dans deux situations (rappel : $K_s = 10^{-9,75}$)

- Si $[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5}$ mol/L, on $Q = 10^{-10} < K_s$, pas de précipitation, le solide est totalement dissous
- Si $[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-3}$ mol/L, $Q = 10^{-6} > K_s$, donc on a précipitation. Notre solution finale aura un concentration tel que $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-9,752}$ et comme les deux sont égaux on obtient $[Ag^+]_f = [Cl^-]_f = 10^{-9,75/2} = 1.33 \cdot 10^{-5}$ mol/L, et le reste des ions est sous forme de précipité $AgCl_{(s)}$.

On peut tracer ce qu'on appelle des diagramme d'existence : il témoigne de l'existence ou non d'un solide en fonction de la grandeur $pX = -\log([X])$ où X est un ion du précipité. On va faire le cas avec $AgCl$ gradué en pCl , en considérant une solution de chlorure d'argent à $c_0 = 0,1$ mol/L.

On imagine que les ions Cl^- sont ajoutés progressivement, sans variation de volume, à notre solution où $[Ag^+] = 0,1$ mol/L. La première particule $AgCl_{(s)}$ apparaît quand le produit de solubilité est vérifié : $K_s = 0,1 [Cl^-]$, ce qui nous donne pour $pCl = 8,75$. On peut tracer :



Remarque : Domaine existence à gauche car pCl fonction décroissante en [Cl⁻]

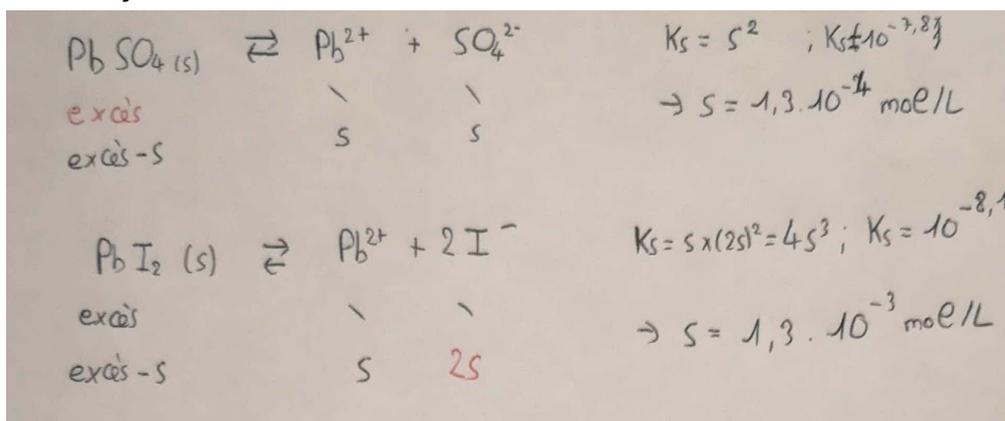
3) Notion de solubilité d'une espèce

On va maintenant définir la notion de solubilité :

Définition de la solubilité : Quantité de matière que l'on va pouvoir dissoudre dans un volume d'1 L de solution.

Cette grandeur est souvent notée s et peut s'exprimer en mol/L ou g/L. Il ne faut pas confondre cette grandeur, directement mesurable, au produit de solubilité qui est une constante thermodynamique.

Trouvons le lien entre K_s et s, en prenant deux exemples donnant des ions Pb²⁺, avec des K_s différents : Sulfate de plomb K_s(PbSO₄) = 10^{-7,8} et Iodure de Plomb(II) K_s(PbI₂) = 10^{-8,1}. Au premier abord on pourrait penser que le premier est plus soluble que le second dans l'eau. On vérifie ça :



On remarque que, au contraire, le PbSO₄ est moins soluble dans l'eau. Il est donc important de comparer les solubilités, et de ne pas juste s'arrêter au K_s !

On voit que le K_s et le s sont liés, nous allons maintenant voir comment on peut expérimentalement mesurer le s et remonter au K_s.

Protocole 2 : Mesure du s et du K_s du CaSO₄ par conductimétrie

En supposant des concentrations faibles (ce qui est vérifié à la fin), on a la loi de Kohlrausch qui nous donne :

$$\sigma = \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^{\circ} [\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} [\text{SO}_4^{2-}] = s(\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^{\circ} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ})$$

Et donc en connaissant la conductivité, on peut remonter à s et calculer K_s = s². On s'attend à s = 1,54 · 10⁻² mol/L soit K_s = 2,38 · 10⁻⁵ pour du sulfate de calcium anhydre (un peu plus si on part du sulfate de calcium Dihydraté à 95 %).

Le produit de solubilité est une grandeur thermodynamique fonction de T seulement, tandis que la solubilité dépend de la solution. Comment peut-on agir sur cette dernière ?

II - Facteurs d'influences

1) Effet d'ion commun

Protocole 3 (Rapide) : On part de deux bécher, l'un rempli avec 100 mL d'eau distillée, l'autre avec 100 mL d'acide chlorhydrique à $c_0 = 6 \text{ mol/L}$. On ajoute dans chacun des bécher 30 g de NaCl (soit environ 0,51 mole) . On observe pas de précipité avec l'eau, mais dans l'acide chlorhydrique tout ne se dissout pas.

En fait, dans l'eau, on a $K_s = s^2$ comme d'habitude, et $K_s = 32,98$ donc $s = 5,7 \text{ mol/L}$

Dans, l'acide chlorhydrique, on a $K_s = s(c_0 + s)$ (présence de Cl initialement). Le K_s ne change pas puisque le solvant reste l'eau et que seul influence la température, donc on obtient $s = 3,5 \text{ mol/L}$!

On appelle cet effet l'effet d'ion commun : si on introduit un des ion qui "participe" au précipité, on diminue la solubilité du solide.

2) Effet de la température

On sait que K_s est une fonction de T, il est donc logique que $s(T)$.

Protocole 4 : Expérience de la pluie d'or.

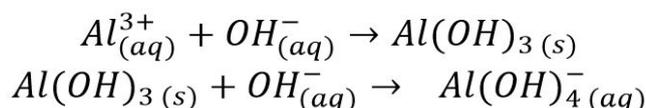
Pour notre plomb, on remarque qu'une augmentation de la température augmente la solubilité. C'est souvent le cas mais il existe des contre-exemples (ex : Calcaire CaCO_3 - Cf https://www.eleves.ens.fr/home/hroussil/Plans/plans_lecon_chimie.pdf).

On a effectué ici une recristallisation qui est un procédé qui permet de purifier un solide, qui se base sur la différence de solubilité entre le solide à purifier et ses impuretés dans le solvant considéré.

3) Effet du pH

Si l'un des espèces dissoutes présente possède des propriétés acidobasiques, il est logique que le pH influence sur la solubilité. C'est d'ailleurs ce qui permet les dosages par précipitation !

C'est le cas des atomes d'aluminium, on a les réactions suivantes :



Protocole 5 : Précipitation d' Al(OH)_3 (Déconseillé pour gagner du temps, apporte peu.)

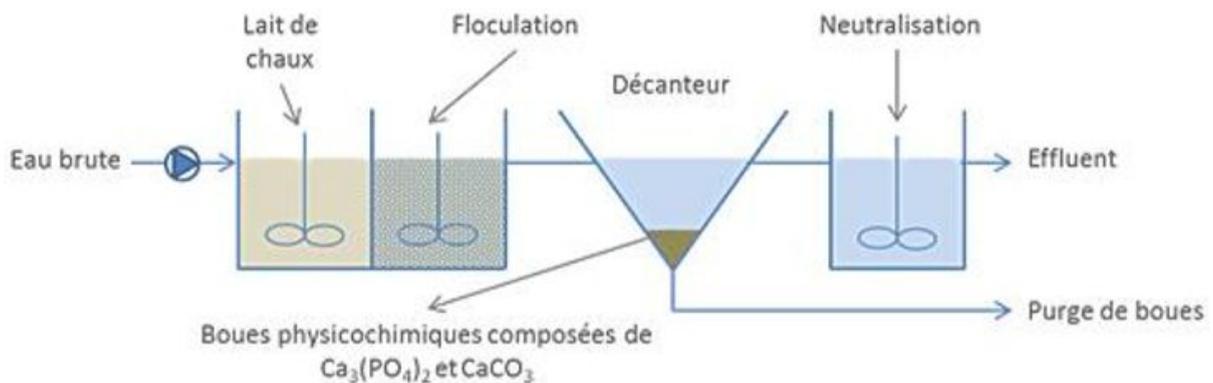
-Il peut être intéressant de montrer le diagramme $\log(S) = f(\text{pH})$

Il peut-être intéressant aussi de faire sur CaCO_3 (on trouve plus facilement des graphes en ligne)

On peut faire plutôt une partie 3) sur l'influence du solvant, avec comme expérience I₂ dans le cyclohexane et dans l'eau (présentée dans LC 20, protocole 1, assez facile), et expliquer polaire/polaire et protique/aprotique. Perso je pense que c'est le choix que je ferais, et je mentionnerai juste l'influence du pH qui est assez logique (si on a une réaction acido basique, les ions sont consommés donc forcément la solubilité change...). Les deux sont sur diapo.

III - Application : Traitement des eaux usées.

On a vu comme application des notions de solubilité les dosages par précipitation, on peut aussi parler du traitement des eaux usées.



Les eaux usées contiennent de nombreuses espèces chimiques que l'on souhaite éliminer/réduire. On peut citer les ions responsables de la dureté (Ca^{2+} et Mg^{2+}), certains métaux, certains anions tels que SO_4^{2-} , PO_4^{2-} . Pour certaines d'entre elles, on utilise le principe de la précipitation.

On peut prendre l'exemple de la purification du phosphate PO_4^{2-} (même procédé pour le CO_2) en utilisant de la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Chaux vive : CaO). Dans le cas d'un pH entre 6 et 7, on a la réaction suivante :



Mais le $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ reste encore assez soluble, on a ensuite la réaction suivante, pour un pH compris entre 9 et 12 :



Et ce nouveau composé tricalcique a une solubilité bien plus faible dans l'eau. Il décante lentement sous l'influence d'un floculant (polymère qui sert à emprisonner les colloïdes).

Dans le cadre du traitement des eaux usées, ceux-ci sont généralement des copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique ou encore des polyacrylamides).

(Avis Maëlys: perso je trouve que l'exemple n'est pas forcément évident à expliquer avec le pH ect, il y'a des exemples plus simple sur le lien dans la biblio)

La neutralisation permet ensuite d'obtenir un pH neutre.

Conclusion : On a pu étudier le phénomène de solubilité, que l'on peut observer dans la vie de tous les jours (sel ou sucre dans l'eau) et qui est utile industriellement dans le traitement des eau usées. On a introduit l'existence de constante d'équilibre K_s donné qui ne dépend que de T pour un solvant donné. Ce K_s de calculer la solubilités d'espèces chimiques, et c'est cette dernière qui est mesurable.

LES PROTOCOLES

Protocole 1 : Mettre 30 g de NaCl dans 100 mL d'eau (Bécher) et agiter : pas de phase solide. Rajouter 10 g (ou plus), et agiter : il reste une phase solide.

Protocole 2 : Mesure du s et du K_s du CaSO_4 par conductimétrie

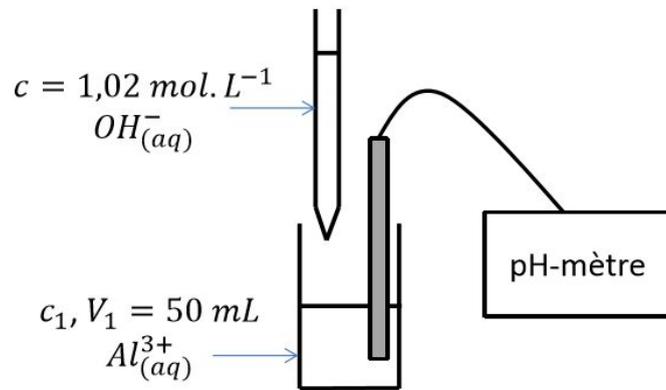
- Préparer une solution aqueuse saturée en sulfate de calcium (par exemple 1 g dans 100 mL mais au fond on se fiche de la masse tant qu'on est en excès). Le sulfate de calcium anhydre possède une solubilité de 2,1 g/L
- Mesurer la conductivité de l'eau pure qui a servi à faire la solution
- Mesurer la conductivité de la solution saturée.
- La conductivité σ recherchée est la différence des deux.
- Remarques : si le conductimètre donne la conductance G, ne pas oublier que $G = K\sigma$ où K est la constante de cellule.

Protocole 4 : Expérience de la pluie d'or.

Dans un tube à essai en pyrex, verser 2 mL de nitrate de plomb 0,2M et ajouter 3 gouttes d'iodure de potassium à 0,1M. Un précipité jaune d'iodure de plomb se forme. Chauffer le tube à essai : le précipité se dissout. Mettre le tube dans un bain de glace : il y a précipitation de l'iodure de plomb, tel une pluie d'or. Pendant la manipulation, pointer l'extrémité du tube vers le fond de la hotte.

http://uel.unisciel.fr/chimie/solutaque/solutaque_ch03/co/Observer_ch3_04.html

Protocole 5 : Précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (déconseillée, apporte peu)



Partir d'une solution avec des Al^{3+} à un pH inférieur à 3. On aurait un premier saut de pH vers environ pH = 3,3, avec formation d'un précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$. On continue, on a un second saut de pH vers pH = 10,9, avec disparition du précipité, et formation d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Questions/réponses :

- Ne pas hésiter à rendre cette leçon vivante, en s'appuyant sur des exemples de la vie courante.
- Détailler la dépendance de la solubilité avec le solvant.

Si molécule (a) polaire, se dissout bien dans un solvant (a) polaire. Par exemple le diiode est apolaire, il se dissout bien mieux dans le cyclohexane qui est apolaire que dans l'eau qui est polaire. (Bien sûr être au point sur la notion de molécule polaire ;) .

- Dans les mesures expérimentales, qu'est ce qui peut amener des erreurs qui expliquent les écarts que l'on obtient avec les valeurs théoriques ?

Les écarts de température, les imprécisions des appareils de mesures, les incertitudes sur les concentrations supposées connues des solutions.

- On dit qu'il vaut mieux comparer les s que les K_s . Il n'y a pas des cas où on peut comparer directement les K_s quand même ?

Si, pour gagner du temps, dans le cas où les deux solides libèrent le même nombre d'ions. Par ex, $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-10}$ et $K_s(\text{AgI}) = 10^{-14}$ directement comparable.

- Comment ça marche la potentiométrie ?

On a une électrode de travail et une électrode de référence dans une solution, que l'on étudie. Le potentiel de l'électrode de référence doit rester constant, tandis que celui de l'autre doit varier en fonction de la composition de l'échantillon. La différence de potentiel entre les deux, mesurable via un voltmètre, permet d'évaluer la composition de l'échantillon.

- Autres manipulations pour déterminer la solubilité d'une espèce que la conductimétrie ?

Si on sépare la phase solide de la phase liquide, on peut ensuite doser la phase liquide si c'est possible (si on trouve une solution titrante adaptée). On peut titrer des ions Chlorure avec la méthode de Mohr par exemple.

- Loi qui régit la relation entre Ks et T ?

Loi générale entre K et T : la loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Démontrable en partant de la relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$

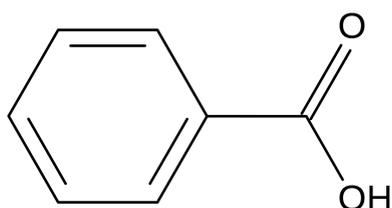
- Comment marche un conductimètre ?

<https://www.lachimie.fr/solutions/conductimetrie/>. En gros le conductimètre est composé d'un GBF en courant alternatif, d'un ampèremètre A et d'un voltmètre V, ainsi que 2 électrodes, genre 2 plaques de platines. Le GBF envoie une tension alternative sinusoïdale (permet d'éviter l'électrolyse), et A et V permettent de mesurer les valeurs efficaces de I et U, et en appliquant la loi d'Ohm, on peut calculer la conductance G. Celle-ci est reliée à la conductivité par la constante de cellule : $G = K\sigma$, dont on se débarrasse par étalonnage (souvent avec une solution de KCl).

- Pouvez-vous expliquer le principe de la recristallisation ?

La **recristallisation** désigne en chimie une méthode de **purification** qui repose sur la différence de solubilité entre le composé à purifier et ses impuretés dans un solvant donné. La solubilité augmentant généralement avec la température, on dissout habituellement le composé dans le minimum de solvant porté à ébullition. On refroidit ensuite l'ensemble pour recristalliser notre solide, et les impuretés étant plus solubles dans le solvant, vont avoir tendance à y rester.

- Dessiner acide Benzoïque et pourquoi pH augmente sa solubilité ?



Si pH augmente, forme basique sans le H, ion, donc plus soluble dans l'eau.

- 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, loi d'Henry.