

Leçon LC29 : Solubilité

Louis D'ERAMO, Pierre GÉHANNE

3 novembre 2014

Avant tout voici les compétences exigibles dans le programme de PCSI pour la notion de solubilité :

- constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s
- solubilité et condition de précipitation
- domaine d'existence
- facteurs influençant la solubilité

Niveau : L2

Pré-requis :

- notion d'équilibre chimique, d'activité
- loi de Van't Hoff
- réaction acido-basique
- réaction de complexation

Bibliographie : *Chimie tout-en-un PCSI, nouveau programme*, Dunod, chapitre « Équilibres de solubilité » p.867

Introduction

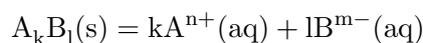
Expérience 1 : *Dans des tubes à essais, réaction nitrate d'argent + chlorure de sodium → précipité AgCl*

On peut voir que des solides peuvent se dissoudre facilement dans des solutions (cas du sucre dans le café, sel dans l'eau). De même dans certaines conditions un solide peut se précipiter en solution. Cette méthode permet par exemple de séparer certains produits par filtrage. Ces réactions sont appelées réaction de solubilisation et de précipitation et doivent être interprétées pour être maîtrisées. Nous verrons dans un premier temps les notions liées à l'établissement d'un équilibre de solubilité, puis nous analyserons les facteurs d'influence de ce phénomène et enfin nous traiterons deux applications de ce phénomène.

1 Équilibre de solubilisation

1.1 Produit de solubilité

Définissons une réaction de solubilisation :



On peut alors définir une constante d'équilibre associée à cette réaction :

$$K_s = \frac{\left(\frac{[A^{n+}]_{\text{eq}}}{c^0}\right)^k \left(\frac{[B^{m-}]_{\text{eq}}}{c^0}\right)^l}{1}$$

où $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

En fait se cache dans cette écriture l'activité du solide. Ainsi la définition du produit de solubilité ne peut être faite qu'en présence de solide dans le milieu.

On peut définir à partir du produit de solubilité son cologarithme :

$$pK_s = -\log(K_s)$$

Cette valeur est une valeur thermodynamique tabulée et ne dépend donc que de la température.

Reprenons l'expérience introductive et changeons les concentrations initiales :

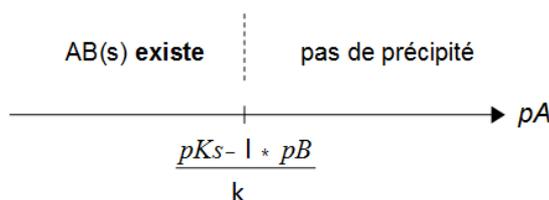
Expérience 2 : *on met maintenant en réaction nitrate d'argent + chlorure de sodium à des concentrations plus faibles (10^{-5} M) → pas de précipitation.*

1.2 Domaine d'existence

Explication On a déjà vu des domaines de prédominance pour les couples acide/base, on peut ici raisonner de la même façon avec le quotient de réaction Q et le produit de solubilité K_s .

- si $Q > K_s$, il y a précipitation et le quotient de réaction diminue jusqu'à équilibre.
- si $Q = K_s$, il y a équilibre solide/espèce.
- si $Q < K_s$, pas de précipitation, solubilisation si le solide est présent.

La notion de domaine de prédominance est ici absurde mais on peut parler de domaine d'existence du solide. En fixant la concentration d'un des deux ions, on peut tracer un graphique en fonction du cologarithme de l'ion ajouté :



1.3 Solubilité

Le produit de solubilité est une grandeur thermodynamique définissant un équilibre. Néanmoins une grandeur caractéristique de la dissolution est la concentration en ion dans le milieu aqueux. On peut alors définir la solubilité d'un solide dans une solution par :

la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution.

C'est donc une grandeur homogène à une concentration, exprimée en mol.L^{-1} ou en g.L^{-1} .

Équation de la réaction:	$AB(s) \rightarrow kA^{n+}(aq) + lB^{m-}(aq)$		
État initial	excès	0	0
État final	excès	ks	ls

On peut alors relier le produit de solubilité à la solubilité par la formule :

$$K_s = \left(\frac{ks}{c^0}\right)^k \times \left(\frac{ls}{c^0}\right)^l$$

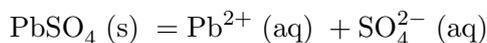
$$K_s = k^k \times l^l \times \left(\frac{s}{c^0}\right)^{k+l}$$

soit :

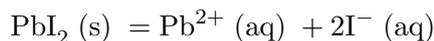
$$s = c^0 \left(\frac{K_s}{k^k l^l}\right)^{\frac{1}{k+l}}$$

Ainsi suivant les valeurs de k et l, on peut très bien avoir $K_{s1} > K_{s2}$ et $s_1 < s_2$.

Exemple : Calculons s pour la dissolution dans l'eau pure de



et de



En exploitant les calculs avec $K_s(\text{PbSO}_4) = 1,58 \cdot 10^{-8}$ et $K_s(\text{PbI}_2) = 7,94 \cdot 10^{-9}$.

$$s_{\text{PbSO}_4} = \sqrt{K_s(\text{PbSO}_4)} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$s_{\text{PbI}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{PbI}_2)}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Ainsi $K_s(\text{PbI}_2) < K_s(\text{PbSO}_4)$ et $s_{\text{PbI}_2} > s_{\text{PbSO}_4}$.

Rq : Le facteur déterminant de nos réactions va donc être la solubilité. Celle-ci est reliée au produit de solubilité et possède le même sens de variation. Néanmoins d'autres facteurs peuvent intervenir.

2 Facteurs d'influence sur la solubilité

2.1 Température

Expérience 3 : On mélange dans un bécher 18 g de sel dans 50 mL d'eau. L'eau est alors saturée et du sel reste au fond. On place le bécher sur une plaque chauffante et on mélange. Le sel se dissout alors totalement (expérience à perfectionner, voir commentaires).

On a vu que la constante de solubilité suivait le sens de variation du produit de solubilité (variable thermodynamique). Or la constante d'équilibre suit la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K_s)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

Ainsi si $\Delta_r H^0(T) > 0$, K_s augmente avec la température, donc la solubilité augmente avec la température, le composé se dissout mieux lorsque l'on chauffe.

Ainsi si $\Delta_r H^0(T) < 0$, K_s diminue avec la température, donc la solubilité diminue avec la température, le composé se dissout mieux lorsqu'on le refroidit.

2.2 Effet d'ion commun

Reprenons notre équation de dissolution et supposons qu'un des deux produits est déjà présent dans le milieu avant réaction avec une concentration c' . On a le tableau d'avancement suivant :

Équation de la réaction: $A_k B_l(s) \rightarrow kA^{n+}(aq) + lB^{m-}(aq)$			
État initial	excès	0	c'
État final	excès	ks	ls + c'

Ainsi ici on a :

$$K_s = k^k \times l^l \times \left(\frac{s'}{c^0}\right)^k \left(\frac{s' + \frac{c'}{1}}{c^0}\right)^l$$

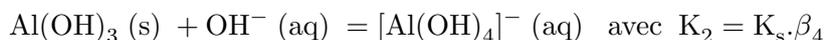
Ainsi $s' < s$ ($c'=0$), il faut donc bien analyser les espèces présentes en solution avant solubilisation car elles pourraient faire diminuer la solubilité de notre produit.

Exemple : prenons la précipitation de AgCl; on a $s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et si on ajoute une solution de $c' = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ d'ion chlorure (Cl^-) on a $s' = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

2.3 Complexation et pH

D'autres réactions peuvent influencer sur la solubilisation en faisant intervenir les produits de la dissolution. C'est le cas des réactions de complexation.

On va ici étudier la réaction de précipitation de l'ion aluminium Al^{3+} avec les ions hydroxyde OH^- . On a deux réactions possibles :



Ces deux réactions ont deux constantes de réaction différentes et vont se produire pour deux pH différents.

Expérience 4 : *expérience 3 du TP (Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium(III)) → dosage pHmétrique et visualisation de l'apparition du précipité puis sa redissolution en augmentant le pH (voir Le Maréchal p.109).*

À l'apparition du premier cristal $\text{Al}(\text{OH})_3$, on est à l'équilibre de la première équation. On a donc :

$$pK_s = p\text{Al} + 3p\text{OH}_1 \Rightarrow p\text{OH}_1 = \frac{1}{3}(pK_s - p\text{Al}) \Rightarrow \boxed{pH_1 = pK_e - \frac{1}{3}(pK_s - p\text{Al})}$$

On peut maintenant voir l'effet du pH sur la solubilité (cf j'intègre PCSI Chimie tout en un p.884) On a $s = [\text{Al}^{3+}] + [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]$, car Al^{3+} et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ sont les deux sous-produits de $\text{Al}(\text{OH})_3$. On voit que l'effet du pH est opposé sur les deux concentrations. On a :

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^3} [\text{H}^+]^3$$

et

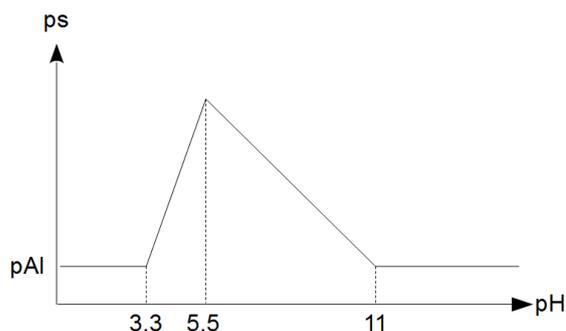
$$[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] = \frac{K_s \beta_4 K_e}{[\text{H}^+]}$$

d'où

$$\boxed{s = \frac{K_s}{K_e^3} [\text{H}^+]^3 + \frac{K_s \beta_4 K_e}{[\text{H}^+]}}$$

On a les comportements asymptotiques suivants :

- si pH faible $ps = p\text{Al}$
- puis $ps = pK_s - 3 pK_e + 3 \text{pH} = 3 \text{pH} - 10$
- puis $ps = pK_s + pK_e + p\beta_4 - \text{pH} = 12 - \text{pH}$
- si pH élevé $ps = p\text{Al}$



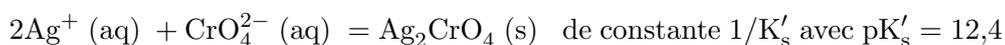
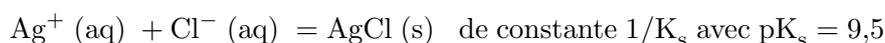
3 Applications

3.1 Dosage des ions Cl^- dans le sérum physiologique

On peut se servir de l'effet visuel de la réaction de précipitation pour effectuer un dosage (voir Dunod j'intègre tout en un p.890).

On va étudier ici une solution appelée sérum physiologique utilisée en médecine pour nettoyer les yeux, préserver des organes, ou comme liquide dans les prothèses mammaires. Cette solution a pour particularité d'avoir une concentration en ions identique à la concentration interne des cellules pour éviter de créer des mouvements d'eau. Ainsi la concentration en ions (par exemple chlorure) de ces solutions doit être connue précisément.

On va mettre en présence la solution de sérum à doser et du chromate de potassium dans un bécher. On va doser cette solution par les ions argent (I) d'une solution de nitrate d'argent. Deux réactions se produisent en compétition :



On voit que dans un premier temps les Cl^- vont être consommés par les ions argent ($K_s > K'_s$), puis quand tous les ions chlorures seront consommés, le composé Ag_2CrO_4 va se former et précipiter. Or ce composé est rouge. Ainsi on peut repérer assez précisément le volume à l'équivalence et donc la concentration en ion chlorure initialement introduits par le sérum physiologique.

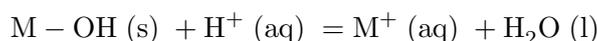
La concentration attendue est $c = 0,154 \text{ mol L}^{-1}$, soit 9 g L^{-1} ($M = 35 + 23 = 58 \text{ g mol}^{-1}$)

Expérience 5 : *Dosage de Mohr colorimétrique (cf LEM p.88) et <http://www.physique.ens-cachan.fr/pagregp/restricted/Prepa%20chimie/texte42014> (p.14)*

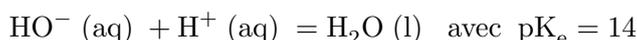
3.2 Intérêt du fluor dans le dentifrice

(Voir introduction chapitre solubilité du j'intègre p.867 et exercice 123 p.324 du livre Chimie des solutions Steven s. Zumdahl)

L'émail des dents est constitué d'un composé appelé hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 - \text{OH}$ noté par soucis de simplification $M - \text{OH}$. Ce composé est soumis à une réaction d'oxydoréduction :



soit



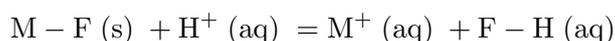
avec comme constante de réaction :

$$K = \frac{K_s}{K_e} = 10^{14}K_s = \frac{s}{[H^+]} = \frac{s10^{\text{pH}}}{c^0}$$

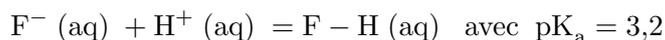
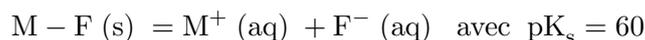
D'où

$$s = c^0 \cdot 10^{14 - \text{pH} - \text{p}K_s}$$

si on remplace le composé hydroxy par un ion fluorure (grâce au dentifrice par exemple), on a la réaction :



soit



$$K' = \frac{K'_s}{K_a} = \frac{s'^2}{[H^+]c^0} = \frac{s'^2 10^{pH}}{(c^0)^2}$$

D'où

$$s' = c^0 \cdot 10^{\frac{pK_a - pH - pK_s'}{2}}$$

Comme $pK_a = 3,2$ et $pK_s = 36,17$ et $pK_s' = 60$, on a $s = 6,8 \cdot 10^{-30} \text{ mol L}^{-1}$ et $s' = 2,2 \cdot 10^{-32} \text{ mol L}^{-1}$ ainsi on a bien $s' \ll s$, l'émail est mieux protégé (chiffres tirés de l'exercice 123 p.324 du livre Chimie des solutions Steven s. Zumdahl cf http://books.google.fr/books?id=m-qK0vb8KWMC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false).

Conclusion

On a vu dans cette leçon les deux grandeurs caractéristiques de l'étude de la solubilisation et leur relation. Certains facteurs peuvent influencer sur ces valeurs et doivent être pris en compte dans l'étude à mener. De plus l'étude de ce type de réaction permet de trouver des solutions industrielles à des problèmes quotidiens. Néanmoins nous n'avons pas parlé de la solubilisation des gaz, comme par exemple le dioxygène dans les rivières près des centrales nucléaires ou du méthane dans l'eau (voir Dunod j'intègre p.873)

A Questions

- Peux-tu développer l'exemple sur les centrales nucléaires? *L'eau d'une rivière passant par une centrale nucléaire augmente de quelques degrés ($\sim 3\text{K}$), la solubilité de O_2 dans l'eau diminue alors, ce qui pose des problèmes pour la vie aquatique.*
- As-tu d'autres exemples de solubilisations? Pourquoi ne parles-tu que des solides ioniques? (L'acide benzoïque se dissout sans se dissocier, par exemple.)
- Nom de la méthode de dosage du sérum physiologique? *Dosage de Mohr colorimétrique*
- Pourquoi le composé M-F se forme-t-il?
- Dosage des ions Al^{3+} : le pH lors de la formation du précipité n'est pas le même qu'en préparation. *étalonnage du pH-mètre mal fait, probablement*
- Est-on bien sûr qu'il n'y a plus de précipité à la fin du dosage? Ici, il y a en fait de la sédimentation au fond du bécher, donc le solide n'a pas totalement disparu.
- À propos de la courbe 2.3 : comment diminuer encore plus la solubilité? Il y a différentes formes cristallines du Al^{3+} précipité (ici tu formes la forme amorphe, qui n'est pas la plus stable, car les autres sont cinétiquement inaccessibles).

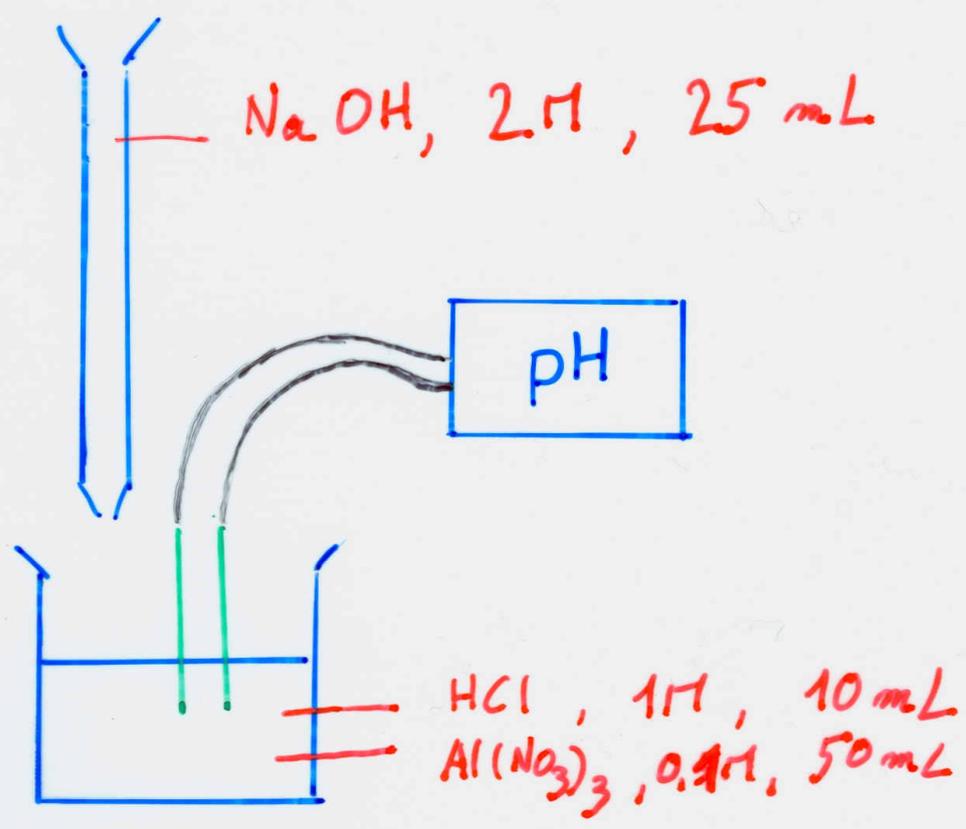
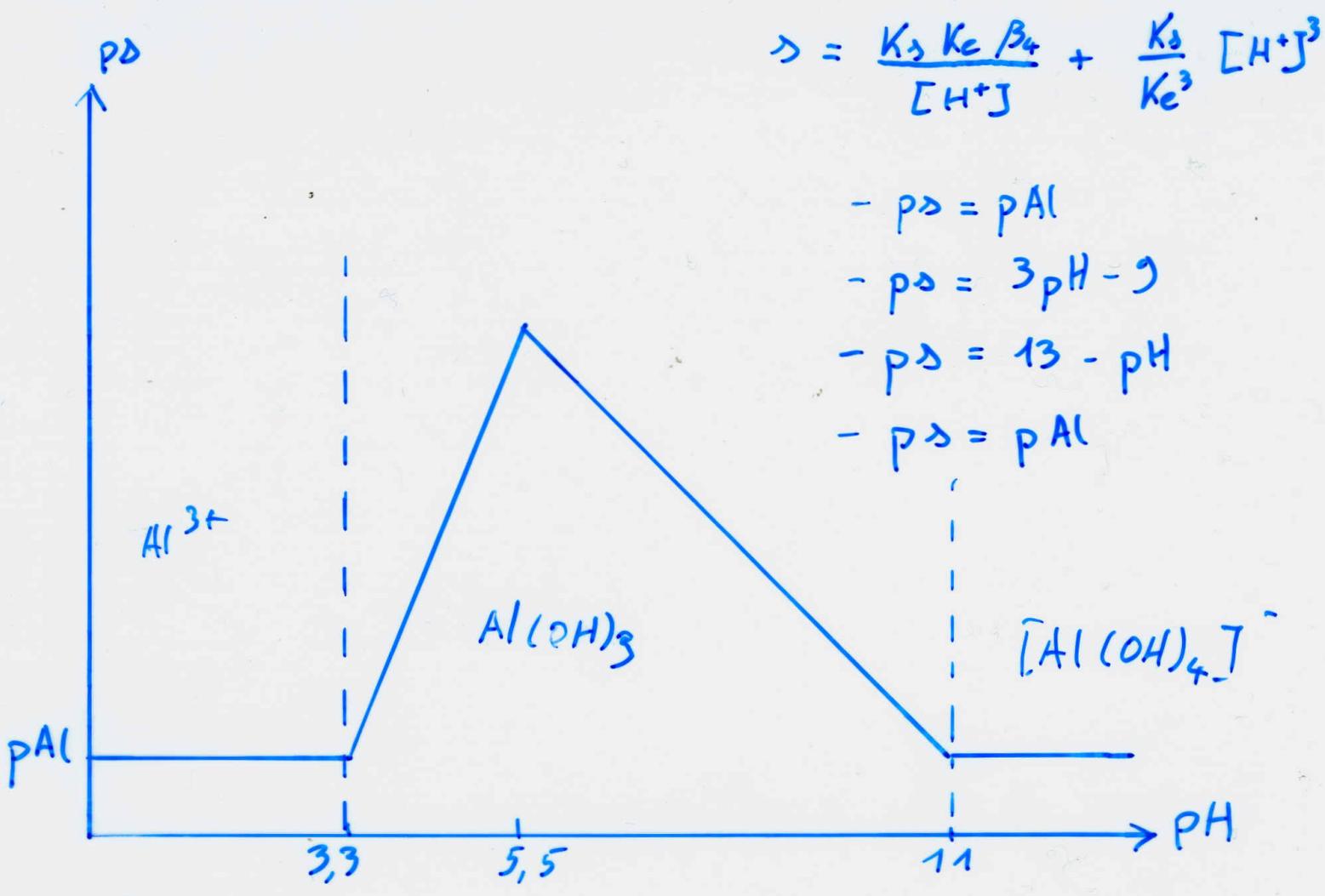
B Commentaires

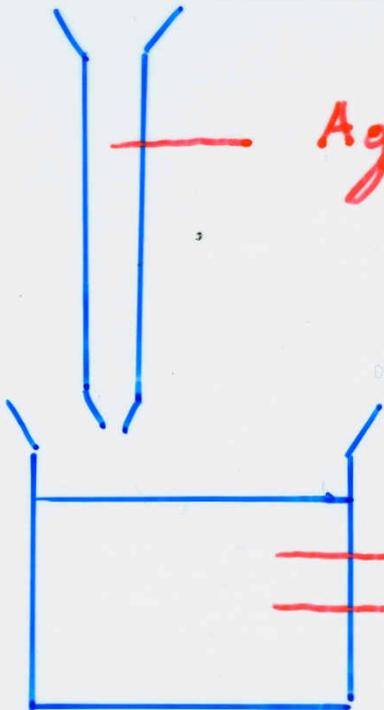
- La réaction $Al(OH)_3 (s) + OH^- (aq) = [Al(OH)_4]^- (aq)$ peut-être vue comme une réaction acide-base, au lieu d'une complexation.
- L'expérience de dissolution du sel dans l'eau fait un peu « cheap », il aurait été mieux de mesurer la température de l'eau dans le bécher (avec un thermocouple), et d'agiter la solution avec un barreau magnétique (la plaque chauffante le permet).
- Attention, la solubilisation/précipitation est une transition de phase. La solubilité s est la concentration théorique à partir de laquelle il y a précipitation, mais il peut y avoir des effets de métastabilité (phénomène de « sursolubilisation », par analogie avec la surfusion, lorsque le précipité n'apparaît pas pour des concentrations supérieures à s .)

- Après le dosage de Al^{3+} , c'est dommage de ne pas exploiter la courbe quantitativement, et en particulier de ne pas calculer le pKs. Pour gagner le temps nécessaire au calcul, il est possible de faire sauter l'exemple $\text{PbSO}_4/\text{PbI}_2$, car on voit aussi l'influence de la stoechiométrie lors du dosage de Mohr colorimétrique. En général, il est bon d'avoir des exemples qui servent de fil rouge, dont on montre différents aspects au cours de la leçon.
- Pour montrer la solubilisation d'un gaz, une bonne manip' est la méthode Winkler pour le dosage de O_2 dans l'eau (cf TP de chimie pendant l'année).
- Traîner les c^0 pendant cinquante minutes n'est pas utile.
- **Attention à la définition de la solubilité** : une solubilité est toujours définie dans un certain milieu. Les handbooks donnent les valeurs dans des solvants purs. Il y a ici un problème pédagogique : les livres de prépa (et cette leçon) donnent tous une définition « béton » de la solubilité, puis passent le reste du chapitre à énumérer les cas où elle est modifiée. Ce n'est pas forcément très malin.
- Parler des diagrammes d'existence n'est pas nécessaire, et si on le fait, il vaut peut-être mieux le faire *après* les facteurs d'influence¹

Au final, la leçon aurait gagné à être un peu plus expérimentale, à montrer un autre solvant que l'eau, et d'autres dissolutions que celles de solides ioniques.

1. Ces remarques vont à l'encontre de l'esprit des « leçon à programme », les correcteurs n'ont pas tous les mêmes exigences sur ce point.

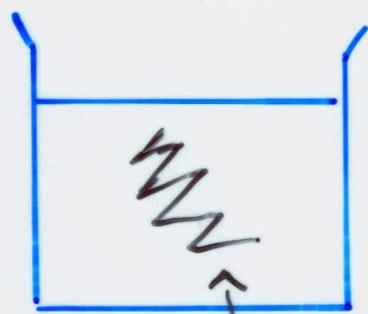




$\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 0,05 M, 25 mL

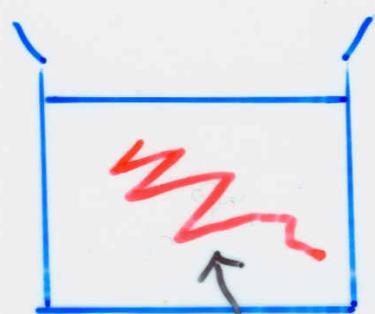
sérum Cl^- (Na^+ , Cl^-), $C/5$, $V = 25$ mL
 K_2CrO_4 , 99 gouttes, M

$V < V_e$



blanc

$V \nearrow$



rouge

Fiche de préparation de leçon de chimie (« séance labo ») pour l'agrégation de physique

Séance labo du : 27 / 10 / 2014

En préparation pour la leçon date : 7 / 11 / 2014

titre et numéro : LC 23 Solubilité

Binôme n°12

Noms des élèves : - D'Eramo Louis
- Géhanne Pierre

- Expérience n°1 : solubilisation du chlorure d'argent
 - Références bibliographiques : j'intègre Chimie tout en un p.859
 - Produits chimiques : (quantité pour une expérience)
 - nitrate d'argent 10^{-5} et 10^{-1} M (5 mL)
 - chlorure de sodium 10^{-5} et 10^{-1} M (15 mL)
 - Verrerie :
 - 3 tubes à essais + support
 - Matériel (hors verrerie)
 - entonnoir
 - papier filtre
- Expérience n°2 : variation de la température sur la solubilisation (1)
 - Références bibliographiques : compte-rendu de leçon LC29 4 novembre 2010.
 - Produits chimiques :
 - acétate de calcium (si possible, quelques grammes)
 - ou chlorure de calcium
 - ou sulfate de magnésium
 - sel de cuisine
 - Verrerie :
 - 2 béchers de 50 mL
 - cristalliseur
 - Matériel :

- plaque chauffante
- glace

- Expérience n°3 : variation de la température sur la solubilisation (2)

- Références bibliographiques : TP4 Thermodynamique prepa agreg 2014/2015 Exp 4, LEM p.229
- Produits chimiques :
 - nitrate de plomb à 5% 0,15 M (25 mL)
 - iodure de potassium à 5% 0,15 M (25 mL)
- Verrerie :
 - un gros tube à essai + support
- Matériel :
 - bec bunsen et allumettes
 - pince en bois

- Expérience n°4 : influence du pH sur la solubilité de l'aluminium (III)

- Références bibliographiques : TP4 Thermodynamique prepa agreg 2014/2015 Exp 3, LEM p,109
- Produits chimiques :
 - nitrate d'aluminium 0,1 M (750 mL)
 - soude 2 M (750 mL)
 - acide chlorhydrique 1M
- Verrerie :
 - pipette graduée de 50 mL
 - bécher de 50 mL
 - burette de 25 mL
- Matériel :
 - agitateur magnétique
 - pH-mètre (ECS+ électrode de verre + solutions étalon)

- Expérience n°5 : dosage des ions chlorure dans un sérum physiologique : dosage de Mohr

- Références bibliographiques : TP3 Complexation-précipitation prepa agreg 2013/2014 Exp 7, LEM p,88
- Produits chimiques :
 - sérum physiologique
 - nitrate d'argent 0,1 M (50 mL)
 - chromate de potassium 0,2M (10 mL)
- Verrerie :
 - bécher de 75 mL
 - burette de 25 mL
- Matériel :
 - agitateur magnétique