





LC27 : Solubilité

Prérequis :

—
—
—
—

Niveau : CPGE

Bibliographie :

-  *Tout-en-un, Chimie PCSI* - Dunod, B. Fosset, J-B. Baudin, F. Lahitète [1]
-  *HPrépa, PCSI*, A. Durupthy [2]
-  *Exercices*, E. Thibierge [3]
-  Animation de la dissolution du sel

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1	Equilibre de solubilité	2
1.1	Réaction de dissolution	2
1.2	Condition d'existence du solide	3
1.3	Diagramme d'existence	4
2	Facteurs d'influence de la solubilité	5
2.1	Température	5
2.2	Effet du pH	5
3	Idées de manipulations :	7
3.1	Solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température	7
4	Remarques et questions	9
5	Compléments et programme	10

Introduction

On regarde une animation pour commencer.

Animation : Dissolution du sel

On ajoute un peu de sel et on voit que le solide se dissout compl  tement dans l'eau.

On va essayer de reproduire la situations des marais salants. On met donc plus de sel dans l'eau. Puis on fait s'évaporer l'eau. Enfin on voit que pour un certain volume, un précipité apparaît et on va pouvoir récupérer le sel.

Problématique : Comment expliquer et quantifier la dissolution ou l'apparition d'un solide ?

C'est une leçon qui peut être très vaste et donc on va se contenter de considérer la dissolution des solides (mais on peut aussi dissoudre des gaz) dans un solvant, qui sera dans toute la leçon, par soucis de simplicité, l'eau.

Diapo : Cadre de la leçon (pour aller plus vite)

Concernant les solides que l'on dissout, on peut avoir des solides ioniques qui vont se dissoudre en ions, et les solides moléculaires.

Diapo : définitions

Lorsque le solide apparait, on parle d'équilibre hétérogène, ie présence du solides et sa forme en solution qui coexistent.

Transition : Pour décrire ses réactions chimiques on va écrire des équations de réactions de solubilité.

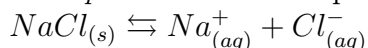
Proposition de plan :

1 Equilibre de solubilité

1.1 Réaction de dissolution

☆ On écrit une **  quation de dissolution**, avec à gauche le soluté avec nombre stoechiométrique de 1 et à droite les formes ioniques ou solvatées.

Exemple : Pour un composé ionique, le sel, on a :



ATTENTION

Dans cette partie (et dans toute la leçon), il va être très important d'insister sur le fait que l'équation de la réaction de dissolution mais **SURTOUT** la constante d'équilibre, doit être définie à l'équilibre, donc en présence du solide et des espèces solvatées.

Une réaction de dissolution est (comme toute autre réaction chimique) caractérisée **   l'équilibre** (ie il doit y avoir présence du solide et des ions ou du solide solvaté!!!!) par une constante d'équilibre (qui ne dépend que de la réaction considérée et de la température).

☆ On appelle cette constante d'équilibre, le **produit de solubilité** (uniquement dans les cas d'un solide ionique).

☆ *Exemple :* Si on reprend l'exemple pr  c  dent, on a :

$$K_s(T) = \frac{a(\text{Na}_{(aq)}^+) \cdot a(\text{Cl}_{(aq)}^-)}{a(\text{NaCl}_{(s)})} = \frac{[\text{Na}_{(aq)}^+]_{eq} \cdot [\text{Cl}_{(aq)}^-]_{eq}}{C^{\circ 2}}$$

en solution diluée. (On rappelle que l'activité d'un solide vaut 1)

Comme pour les réactions acido-basiques, on va aussi définir :

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

Diapo : Valeurs de Ks et de pKs (cf HPr  pa)

En pratique, on va plutôt chercher à quantifier la quantité (de matière ou en masse) maximale de solide que l'on va pouvoir dissoudre dans un litre d'eau. Cette grandeur on la nomme **solubilité**.

   à une certaine température T, la **solubilité** d'un solide est la quantité **maximale** de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1L de solution. Elle s'exprime en mol.L^{-1} ou de façon massique en g.L^{-1} .

Dans le cas d'un composé ionique, on peut relier la solubilité au produit de solubilité.

   *Exemple* : On fait l'exemple pour AgCl au tableau. (cf. [\[2\]](#) page 551). Puis on montre le tableau d'avancement pour un autre exemple sur diapo.

Diapo : Autre exemple donnant le lien Ks et s

(Exercice 1 du [\[3\]](#))

On pourrait parler de l'effet d'ions communs ici, mais on peut aussi ne pas traiter cela si on n'a pas le temps : Ne pas traiter !

On remarque avec ces deux exemples qu'il faut être **très prudent !!!**.

En effet, une espèce est plus soluble qu'une autre si elle a une plus forte solubilité. Toutefois, on ne peut pas comparer directement les produits de solubilité, car leur lien avec la solubilité dépend des coefficients stoechiométriques.

Prérequis : Activités(celle d'un solide), constante d'équilibre, critère d'évolution

Transition : Jusque là on s'est intéressé uniquement à des cas où il avait équilibre. Mais on a vu dans l'animation introductive que le solide pouvait ne pas exister. On connait des critères pour savoir dans quel sens se fait une réaction. Mais le problème ici est que Ks n'est défini que si le solide existe. Comment savoir si le solide existe alors ?

1.2 Condition d'existence du solide

Si on considère que l'on ajoute une quantité infiniment petite de solide, celui va totalement se dissoudre et on ne verra pas apparaître de précipité. On dit dans ce cas que la solution est **non saturée**.

La difficulté est que dans ce cas, la constante d'équilibre Ks n'est pas vérifiée.

Pour établir le critère on doit donc :

Diapo : Mettre cette partie sur diapo à On considère la réaction de dissolution.

   On considère dans une première étape (fictive) que tout le solide introduit se solubilise dans

le solvant.

LLC a dit que c'était sûrement un peu difficile à comprendre pour les élèves une étape fictive. Trouver une autre manière d'introduire le critère d'évolution.

- ☆ On calcule alors les concentrations en ions ou espèce solvatée correspondantes.
- ☆ On calcule le quotient de réaction dans cette situation (tout le solide est sous forme d'ions ou solvatée).
- ☆ On compare le quotient de réaction calculé et la constante d'équilibre K_s .

☆ Les critères sont donc les suivants :

- Si $Q < K_s$, alors la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide (S'il y avait transformation spontanée, elle se ferait dans le sens de la disparition du précipité ... mais comme il n'y a pas de précipité en solution, on en déduit qu'il n'y a pas de transformation).
- Si $Q = K_s$, il y a équilibre hétérogène en solution.
- Si $Q > K_s$, il y a précipitation et diminution du quotient de réaction jusqu'à atteindre $Q = K_s$.

☆ *Exemple :*

(Faire les questions 1 et 2a de l'exercice 2 du [3])

Ou bien remplacer cet exemple pour le rendre plus simple ?

Transition : On peut répertorier tout cela sur un diagramme d'existence (similaire aux diagrammes de prédominances déjà vus).

1.3 Diagramme d'existence

Prérequis : Diagrammes de prédominance

On considère dans cette partie le cas des solides ioniques.

Lorsqu'il y a équilibre solide/espèces, cela n'a pas vraiment de sens de parler de domaine de prédominance car le solide et les espèces dissoutes ne sont pas dans la même phase. On parle plutôt de domaine d'existence.

☆ Un **diagramme d'existence** témoigne, en fonction de la grandeur $pX = -\log([X])$ (avec X un ion du précipité), de l'existence ou de l'absence du précipité.

Méthode de tracé : On se place à la limite de la précipitation

- On imagine l'ajout de la substance X, sans variation de volume.
- On calcule la valeur de pX pour laquelle la première particule du précipité apparaît (cela correspond à la première fois où K_s est vérifié).

Diapo : Méthode générale

Exemple : (A faire en parallèle de la méthode sur diapo)
exemple avec les espèces utilisées précédemment.

cf [1] page 872 et [2] page 554

Transition : On revient sur l'animation en introduction. Au début de l'ajout de sel, on est hors équilibre. On est ensuite dans la situation d'un marais salants. L'évaporation fait donc diminuer le volume de la solution ce qui a pour conséquence de faire précipiter le sel, que l'on peut ensuite récupérer. On a donc ici influencé la solubilité en faisant varier le volume de la solution. En général, ce n'est pas une technique très utilisée. En effet, il existe d'autres facteurs qui vont influencer la solubilité.

2 Facteurs d'influence de la solubilité

2.1 Température

La température est un facteur d'influence de la solubilité. Mais comment cela varie-t-il ? On va étudier cela sur une expérience.

Diapo : Principe de l'expérience + tout ce qui a été fait en préparation

Manip : Mesure de la solubilité de l'acide benzo ique en fonction de la température

Cette manip nous a montré que dans le cas particulier de l'acide benzo ique, la solubilité augmente.

En réalité :

☆ On observe souvent une **augmentation** de la solubilité lorsque la température augmente (pour les solides). Mais il existe des cas particuliers où ce n'est pas le cas : le calcaire (canalisations coté eau chaude a plus de calcaire).

Transition : Mais alors comment peut on augmenter la solubilité du calcaire ?

2.2 Effet du pH

(page 884[1])

Manip : on met du vinaigre sur un truc qui a du calcaire (ou on montre une vidéo). On peut aussi mettre une craie dans du vinaigre.

(Dans cette partie l'idée n'est pas vraiment de faire les calculs car on a pas le temps, mais d'analyser une courbe, ici la solubilité en fonction du pH.)

☆ Un des composés du calcaire est le $\text{CaCO}_{3(s)}$. La réaction de dissolution est :



Diapo : Courbes du calcaire

On va tenter d'expliquer l'allure de ce graphique.

L'espèce $\text{CO}_{3(aq)}^{2-}$ est une dibase :

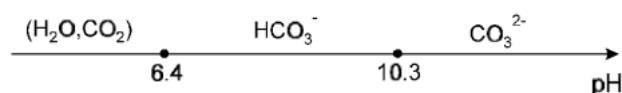


FIGURE 1 – Diagramme d'existence du calcaire

Conséquences : Le choix du pH a une importance pour la solubilité.

Remarque : Ici on considère l'ajout de base (soude) ou d'acide (H_3O^+) permet de faire varier la solubilité. On pourrait considérer l'ajout d'autre chose.

C'est vrai ça ?

Conclusion :

Dans cette leçon, on a étudié les équilibres de dissolution, qui sont plus complexes du fait de l'existence ou non du solide. Cela est utilisé quotidiennement dans la vie de tous les jours. On a donc introduit une grandeur parlant qui est solubilité, qui définit la quantité maximale d'un solide que l'on peut dissoudre dans 1L d'eau.

Enfin on a vu que l'on pouvait modifier la valeur de la solubilité en jouant sur certains facteurs comme la température.

C'est cette dépendance, les différences de solubilité de différentes espèces à chaud et à froid qui rend possible la purification d'un solide par recristallisation.

3 Idées de manipulations :

3.1 Solubilité de l'acide benzo ique en fonction de la température

Objectif : Montrer que la solubilité de l'acide benzo ique augmente avec la température.

Produits	Matériel

En préparation :

- ✓ Il faut faire pour différentes température le dosage, et donc préparer des solutions de soude adaptées pour chaque température.
- ✓ Il y a des précautions à prendre
- ✓ On met 0,6g dans 50mL d'eau dans 3 b chers à 0, 25 et 50 C.
- ✓ Filtrer (chauffer l'entonnoir)
- ✓ Si dans le b cher le solide reappara t, remettre dans un bain thermostaté (même si c'est pas la bonne température
- ✓ Pipeter 25mL, se depecher car le solide reappara t.
- ✓ On peut rincer la pipette, car la quantité de matière sera bonne.
- ✓ Faire des titrages avec de la soude de 0,1mol/L (pour 50 C), 0,05 pour 25 C et 0 C.

En direct :

- ✓ Faire un titrage

Liste du matériel

Expérience : Dépendance de la solubilité en fonction de la température

Matériel :

- 3 bains thermostatés (50°C , 25°C , 25°C)
- 3 béchers thermostatés
- 3 agitateurs magnétiques + 3 barreaux (ou 4 pour titrage)
- Une potence + burette 25 mL
- ~~B~~ Eprovette graduée 50 mL
- Cristalliseur
-

Produits :

- Acide Benzoïque (solide) En mettre $0,6\text{ g} \times 3$ coupelles
- Solvants à $0,1\text{ M}$ et $0,05\text{ M}$
- Glace
- Rouge neutre ou phénolphthaleïne.

4 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

Préparation pour les questions

Marais salants :

✂ Comment  a marche ?

Acide benzo ique :

✂ Pourquoi pas de solide ionique ?

Calcaire :

✂ Pourquoi une telle variation de la solubilité en fonction de la température ?

5 Compléments et programme

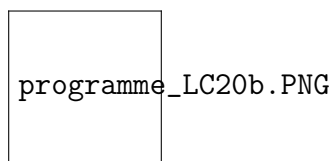


FIGURE 2 – Programme de PSI

Compléments : partie I.1) retirée de la leçon : Définitions et cadre de la leçon

(Partie inspirée du [1] page 869-870)

On considère dans cette leçon, la dissolution d'un **soluté** dans un **solvant**. (On pourrait aussi considérer la dissolution d'un gaz dans un solvant mais ce n'est pas ce que l'on va considérer ici)

Sous certaines conditions (vues dans la leçon), un solide (**précipité**) peut apparaître dans le milieu. On parle alors d'** quilibre hétérogène**  tabli entre le solide et des espèces en solution. La solution est dite **saturée**.

De manière générale, le solvant peut être quelconque, et toute l'étude de cette peut être faite avec n'importe quel solvant. Mais par soucis de simplicité, et puisque dans de nombreux cas, le solvant adapté est l'eau, on consid rera pendant toute la leçon que ☆ le solvant utilisé est l'**eau**.

Dans le cas où le solvant ne serait pas de l'eau les grandeurs introduites diff reraient bien sûr par leur valeur numérique de celle de l'eau (solubilité différente par exemple).

☆ D'un autre coté, le soluté peut être :

- un **composé ionique**, comme c'est le cas du sel (NaCl). Dans ce cas, l'équilibre met en jeu le solide et les ions constitutifs du précipité en solution.

Exemple : $NaCl_{(s)} \rightleftharpoons Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

- un **solide moléculaire**, comme c'est le cas de l'acide benzo ique (PhCOOH). Dans ce cas, l'équilibre met en jeu, le solide et l'espèce moléculaire solvatée.

Exemple : $PhCOOH_{(s)} \rightleftharpoons PhCOOH_{(aq)}$

Transition : Lorsqu'il y a un tel équilibre hétérogène, on peut écrire, comme on vient de le faire une équation de dissolution.

Manière dont je voyais l'établissement du critère d'évolution :

Pour établir le critère on doit donc :

- ☆ On considère la réaction de dissolution.
- ☆ On considère dans une première étape (fictive) que tout le solide introduit se solubilise dans le solvant.
- ☆ On calcule alors les concentrations en ions ou espèce solvatée correspondantes.
- ☆ On calcule le quotient de réaction dans cette situation (tout le solide est sous forme d'ions ou solvatée).
- ☆ On compare le quotient de réaction calculé et la constante d'équilibre K_s .

Effet d'ions communs

(page 553 du [2] et page 876 du [1])

Cette partie s'applique (comme son nom l'indique) aux solides ioniques.

On considère une solution contenant déjà des ions A^{n+} et B^{m-} . On dit qu'il y a effet d'ions communs si on apporte des ions A^{n+} ou/et B^{m-} . Cela peut se faire par ajout d'un solide ionique ou par ajout d'une solution contenant un de ces ions.

Exemple : On peut parler d'effet d'ions communs si :

- On ajoute $AgCl_{(s)}$ dans une solution contenant initialement des ions chlorure.
- On ajoute une solution de ??????

(Exercice 1 du [\[3\]](#))