

## Solubilité

Niveau : CPGE (MPSI)

Prérequis : équilibre chimique, réactions acido-basiques, titrages

Biblio : tout-en-un MPSI, Mesplède générale, JFLM, Fosset chimie physique expérimentale

Expériences : dissolution NaCl, Ks acide benzoïque, iodure de plomb, sursaturation acétate de sodium

Intro : lorsqu'on met du sel de table, chlorure de sodium, dans l'eau, on voit le solide disparaître pourtant il n'a pas disparu, on dit qu'il s'est **solubilisé**. Mais lorsqu'on continue à ajouter du solide, au bout d'un moment il cesse de se solubiliser et on observe un précipité dans la solution, la solution est saturée (préparer tube à essai préparé depuis quelques temps pour s'affranchir des effets cinétiques) et on constate qu'il existe donc une quantité de matière maximale que l'on peut dissoudre. On va s'intéresser à un autre solide, le carbonate de calcium parfois appelé calcaire **slide**. Il constitue les coquillages et coraux sous diverses formes (calcite, aragonite), or ils sont dans l'eau donc il y a un processus de dissolution.

### I – Equilibre hétérogène en solution aqueuse

#### 1) Dissolution et précipitation

La dissolution c'est quand le solide est incorporé en solution aqueuse, la précipitation c'est la réaction inverse. On constate l'existence d'un équilibre à la fin de l'expérience du tube à essai, c'est un équilibre hétérogène car il fait intervenir l'espèce étudiée en phase aqueuse (ions constitutifs) et en phase solide (solide ionique) et on parle de **précipité** pour désigner le solide lors de cet équilibre. On y associe une constante d'équilibre appelée Ks, le produit de solubilité, défini à une température. L'équation de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau s'écrit  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  et donc  $K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} / c^{\circ 2}$ , dans la suite on n'écrit plus la concentration standard.  $K_s = 5 \cdot 10^{-9}$  à 298K pour la forme aragonite qui compose les coraux, c'est plus commode d'utiliser  $pK_s = -\log K_s = 8.3$  pour le carbonate de calcium, **slide** diversité des solides et des Ks. Cet équilibre n'est réalisé que si le solide est présent, grosse différence avec ce qu'on a vu précédemment pour les acides et les bases, il y a donc une condition d'existence et plus seulement de prédominance.

#### 2) Existence du solide

On a vu qu'au début en ajoutant du sel il y avait dissolution parfaite donc pas de solide, on va se demander comment savoir mathématiquement si le solide est présent en solution aqueuse en introduisant le quotient réactionnel associé à la réaction de dissolution  $Q_r = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ . Si  **$Q_r < K_s$**  aucune existence de solide n'est constatée et l'équilibre n'est pas réalisé, on ajoute du solide et il se dissout. Si  **$Q_r > K_s$**  il y a du solide qui se forme, on ajoute des espèces ioniques en solution et ça précipite. Si  **$Q_r = K_s$**  on est à l'équilibre et la solution est saturée, dans les autres cas on a évolution de  $Q_r$  vers  $K_s$ . Pour construire un diagramme d'existence imaginons une solution contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  à laquelle on ajoute une solution contenant  $\text{CO}_3^{2-}$ . Seule la concentration de ce dernier varie car on suppose que le volume ne change pas. Initialement la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  est nulle donc  $Q_r = 0$  et il n'y a pas de solide, on ajoute mais tant que  $Q_r < K_s$  pas de précipité, quand  $Q_r$  atteint  $K_s$  alors équilibre hétérogène et précipité, si on continue l'ajout  $Q_r > K_s$  et le solide continue d'exister. Mais comment quantifier la quantité de solide qui se dissout et comment faire le lien avec l'équilibre qu'on vient de décrire ?

## II – Concentration limite

### 1) Solubilité d'une espèce

La **solubilité** notée  $s$  est la quantité maximale d'une espèce que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant, c'est une concentration qui s'exprime de façon massique en g.L<sup>-1</sup> ou molaire en mol.L<sup>-1</sup>. On écrit un tableau d'avancement à une ligne pour le carbonate de calcium jusqu'à saturation, on a alors  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  en excès  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  à  $s$  et  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  à  $s$  et donc à l'équilibre  $K_s = s^2$  et  $s = 7.1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  à 25°C ce qui est un peu plus concret. Pour l'acide benzoïque  $s = K_s$  donc déterminons sa solubilité par mesure de  $K_s$ .

### 2) Mesure du produit de solubilité de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire et on peut se demander quelle quantité maximale on peut dissoudre dans un litre d'eau. Dissolution  $\text{PhCOOH}(\text{s}) = \text{PhCOOH}(\text{aq})$  soit  $K_s = [\text{PhCOOH}(\text{aq})]_{\text{eq}}$ . Expérience **slide** : on a une solution saturée d'acide benzoïque, c'est-à-dire qu'il reste du solide qui ne peut plus se dissoudre, donc on est à l'équilibre et il suffit de mesurer la concentration en acide benzoïque encore une fois à température donnée. Titration colorimétrique au BBT par la soude, un tableau d'avancement donne  $K_s = Q_{r,\text{eq}} = [\text{PhCOOH}(\text{aq})]_{\text{eq}}/c^\circ = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}/V_{\text{e}}/V$ . Incertitude propre, comparer à  $K_s = 0.0205$  à 25°C et remarquer que c'est peu soluble, éventuellement autre température. On peut maintenant se demander de quoi dépend la solubilité, elle est liée au  $K_s$  qui dépend seulement de  $T$ .

## III – Paramètres d'influence

### 1) Température

Les coraux et coquillages sont particulièrement sensibles au réchauffement climatique, on va essayer de le comprendre par la notion de solubilité. Expérience iodure de plomb et température, réversibilité,  $\text{PbI}_2(\text{s}) = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$  soit  $K_s = s(2s)^2 = 4s^3$  et donc  $s = \sqrt[3]{K_s/4}$ . On observe que la solubilité augmente avec la température, car  $K_s$  augmente avec la température donc on modifie l'équilibre de dissolution-précipitation par variation de  $T$ , on peut également dissoudre plus de sel dans l'eau chaude et en fait généralement on chauffe pour dissoudre plus. Mais  $K_s$  n'augmente pas toujours avec la température, c'est le cas du  $\text{CO}_2$  mais aussi du carbonate de calcium dont la solubilité diminue ainsi avec  $T$ . Augmentation semble donc être favorable au développement des coraux mais en fait cette augmentation est due aux émissions de dioxyde de carbone qui acidifient les océans, ce qui a également un impact sur la solubilité.

### 2) pH

**Slide** les ions carbonate ont des propriétés A/B, et les ions provenant de la dissolution vont réagir avec des ions oxonium, d'autant plus présents que le pH est faible, ainsi la solubilité augmente lorsque le pH diminue, donc le corail se développe mal en milieu acide, or le pH moyen des océans est passé de 8.2 à 8.1 depuis la révolution industrielle (voir tout-en-un). On a vu que l'acidification des océans venait du  $\text{CO}_2$ , car sa dissolution forme de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Dans l'eau de mer il est majoritairement sous forme hydrogénocarbonate mais aussi un peu carbonate, donc des ions carbonate viennent aussi de la dissolution du dioxyde de carbone, ce qui diminue la solubilité et nous fournit un troisième facteur d'influence, effet d'ions communs.

Conclusion : **slide** solubilité, équilibre et applications, facteurs d'influence, sursaturation et cinétique.

Questions : dissolution gaz, solides cristallins, équilibres, aspects cinétiques, métastabilité, tartre, Van 't Hoff, titrages, traitement eaux usées, solvation, incertitudes, iode, dangers, traitement eaux.