

LC27 : Solubilité

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Constante d'équilibre
- Activité chimique
- Enthalpie standard de réaction
- Loi de Van't Hoff
- pH
- Notion sur les solvants

REFERENCES :

[1] Blabla

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction :

- Montrer une vidéo de dissolution de sel ($NaCl$) de la 20ème seconde à 1 min 30 s :

<https://www.youtube.com/watch?v=95ChO2oEJPA>

Explication manip : (Limite de solubilité du sel de cuisine dans l'eau)

- Voir corps du texte et vidéo youtube.

EXPERIENCE 1

- Montrer (en accélérant éventuellement) qu'au bout d'un moment le sel arrête de se dissoudre et reste solide au fond de la solution.
- On voit à travers cette expérience qualitative simple que la dissolution d'un solide est complexe : il existe une limite à la quantité de matière d'une espèce que l'on peut dissoudre dans un volume de solvant donné.
- Il semblerait qu'au bout d'un certain temps, on observe un mélange de solide et de solution et que la quantité de solide reste constante : il y a apparition d'un équilibre.
- Dans cette leçon, nous allons dans un premier temps quantifier cet équilibre, puis nous allons exposer les différents facteurs susceptibles de l'influencer.

I. Equilibre de solubilité

a) Produit de solubilité

- Nous partons donc de la constatation expérimentale de l'existence d'un équilibre caractérisé par un mélange de solide et de solution.

- Ceci nous conduit à la notion d'équilibre hétérogène.

Définition (équilibre hétérogène) : Un **équilibre hétérogène** est un équilibre chimique qui s'établit entre des espèces dans des phases différentes.

- Dans l'expérience introductive, on avait un équilibre de dissolution : l'équilibre se produisait donc entre une espèce sous forme solide et des composés dissous en solution.

- On va tout de suite donner des exemples en écrivant quelques équations bilan de dissolution :

- Dans le cas de l'expérience introductive, on avait un cristal ionique : $NaCl_{(s)} = Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$.
- Pour un autre **cristal ionique** comme l'iodure de plomb où la stoechiométrie des ions n'est pas la même : $PbI_{2(s)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)}$.
- On peut aussi dissoudre une **solide moléculaire** comme le diiode : $I_{2(s)} = I_{2(aq)}$.
- Un gaz peut aussi être dissous en solution : $O_{2(g)} = O_{2(aq)}$.

- De la même façon que pour les autres transformations chimiques, on peut introduire une constante d'équilibre qui sera appelée **produit de solubilité** pour la dissolution. On appelle généralement cette constante K_S . Son expression pour la dissolution de l'iodure de plomb est :

$$K_S = \frac{a_{eq}(Pb^{2+})a_{eq}(I^-)^2}{a_{eq}(PbI_2)}$$

- Dans le cas d'une **solution idéale** :

$$K_S = \frac{[Pb^{2+}]_{eq}[I^-]_{eq}^2}{(C^0)^3}$$

Avec $C^0 = 1 \text{ mol. L}^{-1}$, la concentration standard. Par soucis de vitesse on omettra parfois de l'écrire.

- Attention K_S n'est défini qu'à l'équilibre. Par exemple, dans l'expérience introductive, on n'aura pas pu l'utiliser pour déterminer les concentrations de Na^+ et Cl^- en solution avant que le solide n'apparaisse !

- Comme toutes les constantes d'équilibre, **K_S ne dépend que de la température** : $K_S(T)$.

Transition : Nous avons vu à travers l'expérience introductive que l'équilibre hétérogène n'avait pas tout le temps lieu. Comment caractériser sa mise en place ?

b) Condition et diagrammes d'existence

- Comme il a été déjà suggéré, l'équilibre de dissolution n'est présent que lorsqu'il y a du solide en solution. Le lien entre les concentrations donné par K_S n'est valable qu'à l'équilibre.

- Comme pour les autres réactions, on peut également introduire le **quotient de réaction** :

$$Q_r = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

- On voit donc apparaître un critère d'existence du solide :

- Si $Q_r < K_S$, l'équilibre n'est pas atteint et il n'y a pas de solide en solution.
- Si $Q_r = K_S$, il existe un équilibre entre le solide et les solutés.
- Si $Q_r > K_S$, alors pour retourner à l'équilibre, Pb^{2+} et I^- vont précipiter.

- Considérons une solution de nitrate d'argent (Ag^+, NO_3^-) à $C_0 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. Supposons que nous ajoutons des ions iodures I^- progressivement dans cette solution sans variation de volume (on ajoute de l'iodure de potassium solide (KI)). Est-il possible de prévoir s'il y aura apparition d'un précipité de iodure d'argent $AgI_{(s)}$? Le produit de solubilité associé à la dissolution du iodure d'argent vaut $K_S = 10^{-15,2}$.

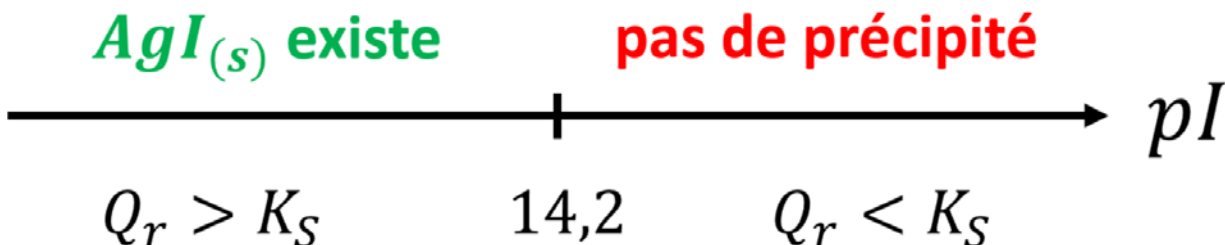
- A l'équilibre on a $K_S = [Ag^+]_{eq}[I^-]_{eq} = C_0[I^-]_{eq}$. Ainsi $[I^-]_{eq} = \frac{K_S}{C_0}$.

- On définit $pI = -\log([I^-])$. Et à l'équilibre $pI = -\log([I^-]_{eq}) = -\log\left(\frac{10^{-15,2}}{C_0}\right) = 14,2$.

- Si $pI > 14,2$, le précipité n'existe pas ($Q_r < K_S$, $[I^-]$ est trop faible).

- Si $pI < 14,2$, le précipité existe ($Q_r > K_S$). En fait ces pI ne sont jamais atteints car le retour à l'équilibre impose $pI = 14,2$.

- On peut alors tracer un diagramme d'existence en pI .



Remarque : Le tracé du diagramme dépend de la solution étudiée (ici de la concentration en ions Ag^+), ce qui diffère des diagrammes de prédominance acido-basiques pour lesquels les frontières sont fixées indépendamment des solutions étudiées.

Transition : Comment quantifier la quantité de solide qui se dissout dans une solution à partir de la description de l'équilibre ?

c) Notion de solubilité

Définition (solubilité) : La **solubilité** d'une espèce dans un solvant est égale à la quantité maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre dans 1 L de ce solvant. Cette grandeur sera notée s et est exprimée en mol. L^{-1} .

Corollaire : Si on considère une solution saturée, alors la concentration des ions est $\nu_i s$ (où ν_i est le coefficient stoechiométrique de l'ion considéré).

- Donnons quelques exemples pour la dissolution de plusieurs solides donnés :

- Dissolution du sulfate de plomb (Pb^{2+}, SO_4^{2-}) dans l'eau ($K_S(25\text{ }^\circ C) = 10^{-7,8}$) :

	$PbSO_{4(s)}$	=	$Pb^{2+}_{(aq)}$	+	$SO_4^{2-}_{(aq)}$
Etat initial	"		0		0
Equilibre	"		s		s

$$K_S = [Pb^{2+}]_{eq} [SO_4^{2-}]_{eq} = s^2$$

$$s = \sqrt{K_S}$$

$$AN : s = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Dissolution de l'iodure de plomb ($Pb^{2+}, 2I^-$) dans l'eau ($K_S(25\text{ }^\circ C) = 10^{-8,1}$) :

	$PbI_{2(s)}$	=	$Pb^{2+}_{(aq)}$	+	$2I^-_{(aq)}$
Etat initial	"		0		0
Equilibre	"		s		2s

$$K_S = [Pb^{2+}]_{eq} [I^-]_{eq}^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

$$AN : s = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Dissolution de l'acide benzoïque ($PhCOOH$) dans l'eau ($K_S(25\text{ }^\circ C) = 10^{-1,6}$) :

	$PhCOOH_{(s)}$	=	$PhCOOH_{(aq)}$
Etat initial	"		0
Equilibre	"		s

$$K_S = [PhCOOH]_{eq} = s$$

$$s = K_S$$

$$AN : s = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- En pratique comment mesure-t-on un produit de solubilité ?

- Nous proposons un protocole expérimental pour retrouver la valeur du produit de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau à 25 °C.

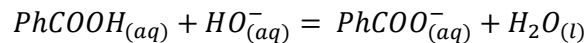
Montrer slide 2

- On dispose d'une solution saturée d'acide benzoïque à 25°C préparée de la manière suivante (ici ne la faire que pour 25 °C) :

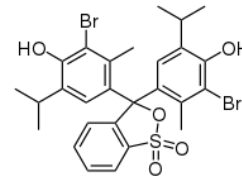
Dans un bain thermostaté à 50 °C, introduire un bécher de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau. Ajouter un excès d'acide benzoïque et agiter à l'aide d'une baguette en verre. Répéter l'opération avec un bain à 25 °C puis avec un bain de glace à 0 °C. Dans chaque cas, il faut attendre une durée suffisante pour que l'équilibre de dissolution soit atteint (au moins une demi-heure). Il est préférable d'éviter, pour le bon déroulement ultérieur des opérations, l'agglomération des cristaux d'acide non dissous à l'interface air/eau. Mesurer la température interne des solutions ainsi préparées.

- On dispose également d'une solution de soude à $c_b = 2.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

- On titre un volume $V = 20 \text{ mL}$ de la solution saturée d'acide benzoïque à 25 °C (**on suppose l'acide benzoïque peu dissocié dans l'eau**, environ 5% de l'acide est sous forme basique ...) par la solution de soude de concentration $c_b = 2.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$. La réaction support de titrage est la suivante (en fait on doit aussi titrer les ions oxonium provenant de la dissociation de l'acide benzoïque):



- Il s'agit d'un dosage colorimétrique. Pour repérer l'équivalence (on s'attend à une équivalence autour



de pH=7, on utilise un indicateur coloré : le bleu de bromothymol (BBT,

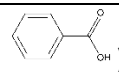
Couleurs du bleu de bromothymol				
forme acide 1	zone de virage	forme acide 2	zone de virage	forme basique
fuchsia	env. pH 0	jaune	pH 6,0 à pH 7,6	bleu

) qui devient bleu après l'équivalence, en

milieu basique.

- Ainsi à l'équivalence, comme la solution était saturée, on a $s = \frac{c_b V_{eq}}{V} = K_S C^0$. On peut ainsi par des méthodes de titrage déterminer expérimentalement la solubilité et le produit de solubilité (puisque l'on a vu sur quelques exemples qu'ils pouvaient être différents).

Explication manip : (Détermination du K_S de l'acide benzoïque



- Se référer au corps du texte et au **slide 2**.

EXPERIENCE 2

Transition : La produit de solubilité est une grandeur thermodynamique ne dépendant que de la température, tandis que la solubilité dépend de la solution. Comment peut-on modifier cette dernière ?

II. Facteurs influençant la solubilité

a) Le solvant

- On montre une vidéo d'une petite expérience :

<https://www.youtube.com/watch?v=svcTMOuKQdc>

Explication manip : (Différence de solubilité du diiode dans l'eau et dans le cyclohexane)

- Se référer au corps du texte et à la vidéo youtube.

EXPERIENCE 3



- Dans cette vidéo, on voit que le diiode solide se solubilise très facilement dans le cyclohexane (on voit la solution prendre une coloration violette caractéristique du complexe de diiode formé), alors qu'il se solubilise beaucoup moins bien dans l'eau (une légère teinte jaune pâle apparaît mais il reste du solide).

- Ce que nous montre cette expérience qualitative c'est que les espèces chimiques se solubilisent beaucoup plus facilement dans des solvants qui possèdent les mêmes propriétés :

- Caractère polaire ou apolaire du solvant
- Caractère protique ou aprotique du solvant (susceptibles de former des liaisons hydrogène)

- Ainsi dans le cadre de l'expérience, le diiode, qui est apolaire et aprotique, se solubilise très bien dans le cyclohexane, lui-même apolaire et aprotique, et ne se solubilise pas bien dans l'eau qui elle est polaire et protique.

- Une application de l'influence du solvant sur la solubilité est l'extraction liquide-liquide.

Montrer slide 3

Principe : On considère deux solvants non miscibles. Soit un composé chimique peu soluble dans le solvant 1 et très soluble dans le solvant 2. Une extraction liquide-liquide consiste à faire passer ce composé chimique du solvant 1 vers le solvant 2. Pour ce faire on utilise une ampoule à décanter.

Transition : Etant donné que le produit de solubilité dépend de la température, on s'attend bien évidemment à ce que la température ait une influence sur la solubilité.

b) La température

- On dispose de deux solutions :

- Une solution saturée de d'iodure de potassium (K^+, I^-)
- Une solution saturée de nitrate de plomb ($Pb^{2+}, 2NO_3^-$)

- On mélange deux petits volumes de ces solutions à température ambiante, il se forment alors un précipité d'iodure de plomb PbI_2 . On prélève un peu de cet iodure de plomb solide que l'on met dans de l'eau. On chauffe conséquemment. Puis en laissant refroidir voilà ce que l'on observe :

<https://www.youtube.com/watch?v=hfRzrtnxBW5>

Explication manip : (Expérience de la pluie d'or)

- Se référer au corps du texte et à la vidéo youtube.

EXPERIENCE 4

- On voit bien à travers cette expérience qualitative que la température a une influence sur la solubilité.

- On rappelle la loi de Van't Hoff qui relie la dérivée par rapport à la température de la constante d'équilibre d'une réaction à l'enthalpie standard de cette réaction :

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

- Ce que nous dit cette relation c'est que si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$) alors une augmentation de la température provoquera une augmentation de la valeur de la constante d'équilibre (et inversement si la réaction est exothermique).

- Cette relation s'applique aussi bien évidemment pour les équilibre de dissolution.

- Or, l'enthalpie standard de réaction de la dissolution du iodure de plomb dans l'eau vaut $\Delta_r H^\circ = 57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette grandeur est positive et donc la réaction est endothermique. D'après la loi de Van't Hoff, le produit de solubilité de la réaction de dissolution de l'iodure de plomb dans l'eau doit augmenter avec la température, ce qui est exactement ce que nous a montré l'expérience qualitative.

- Ce résultat est commun à toutes les réactions de dissolution exceptée la dissolution du calcaire dans l'eau (réaction exothermique). Cela explique pourquoi les bouilloires et les robinets d'eau chaude sont remplis de calcaire !

- L'influence de la température sur la solubilité d'une espèce est aussi exploitée en fin de synthèse organique pour faire des **recristallisations**.

Principe de la recristallisation : (à écrire au tableau) Une recristallisation consiste à **solubiliser à chaud** un composé solide impur **dans un minimum de solvant dans lequel le solide est insoluble à froid**. En refroidissant, le composé recristallise débarrassé des impuretés qui elles restent en solution.

- Il faut donc que les **impuretés soient solubles** dans le solvant de recristallisation **à chaud comme à froid**.

c) Le pH

- Nous allons reconsidérer une solution saturée d'acide benzoïque.

- Nous rappelons que :

$$K_S(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = 10^{-1,6}$$

$$K_S C^0 = [\text{PhCOOH}]_{eq} = s$$

$$K_{a,\text{PhCOOH}/\text{PhCOO}^-}(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = 10^{-4,2}$$

- Plus tôt, nous avons déterminé cette constante de solubilité en réalisant un titrage d'une solution saturée d'acide benzoïque par de la soude. Une des hypothèses (qui peut se vérifier facilement par un calcul de pH) était que quasiment tout le composé était sous sa forme acide PhCOOH .

- En effet : $K_a = \frac{[\text{PhCOO}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{PhCOOH}]_{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{[\text{PhCOOH}]_{eq}}$. Si PhCOOH non dissocié alors $[\text{PhCOOH}]_{eq} = s = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Donc $\text{pH} = 2,9$ (vérifie alors que $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \ll [\text{PhCOOH}]_{eq}$ ce qui est le cas).

- On avait donc $s = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 2,9$.

Montrer slide 4

- On ajoute maintenant de la soude de manière à ce que le pH soit égal à 4,9. On a également rajouté de l'acide benzoïque solide pour que la solution (qui a maintenant un volume plus grand) soit toujours saturée.

- On a : $K_a = \frac{[\text{PhCOO}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{PhCOOH}]_{eq}}$.

- De plus $K_S = [\text{PhCOOH}]_{eq}$

- Seulement comme l'acide benzoïque n'est plus uniquement sous forme acide on a :

$$s = [\text{PhCOOH}]_{eq} + [\text{PhCOO}^-]_{eq}$$

- Après une petite combinaison de calculs on trouve :

$$s = K_S(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a})$$

- Finalement : $s = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

Explication manip : (Dépendance de la solubilité de l'acide benzoïque en le pH)

- Se référer au corps du texte et au slide 4.

EXPERIENCE 4

- Cette expérience nous montre que le pH peut influencer la solubilité d'un composé en solution.

- On peut penser encore une fois à l'extraction liquide-liquide de l'acide benzoïque en milieu basique. Tout est décrit dans cette page :

<http://dleorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2014/06/TPtoutelextraction.pdf>

d) Effet d'ion commun

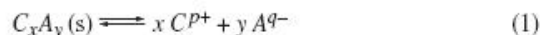
- Ne pas en parler pendant la leçon, elle serait trop longue.

1.5 • Effet d'ion commun

On dit qu'il y a *effet d'ion commun* :

- soit lorsque $C_xA_y(s)$ est dissous dans une solution contenant déjà des ions C^{p+} ou des ions A^{q-} ;
- soit lorsqu'une solution contenant des ions C^{p+} ou A^{q-} est ajoutée à une solution obtenue par dissolution de $C_xA_y(s)$.

Considérons une solution saturée obtenue en dissolvant $C_xA_y(s)$ dans de l'eau pure. Dans la solution, s'établit l'équilibre d'équation :



caractérisé par le produit de solubilité :

$$K_s = [C^{p+}]_e^x \cdot [A^{q-}]_e^y$$

Introduisons, dans cette solution, des ions A^{q-} de telle façon que la dilution soit négligeable. Ces ions A^{q-} sont apportés soit par le solide Na_qA , soit par une solution concentrée de Na_qA .

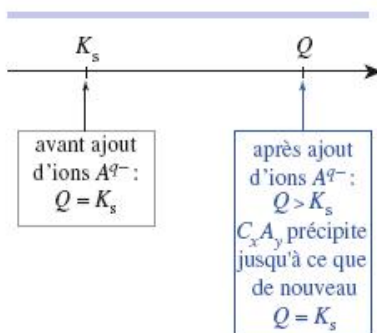
La concentration des ions A^{q-} dans la solution *immédiatement après cet ajout* est donc telle que :

$$[A^{q-}] > [A^{q-}]_e$$

Le quotient de réaction Q est :

$$Q = [C^{p+}]_e^x \cdot [A^{q-}]^y$$

Il est supérieur à K_s . L'équilibre (1) est déplacé dans le sens 2 (doc. 8), il y a précipitation, $[C^{p+}]$ diminue, comme $s = \frac{[C^{p+}]}{x}$ la solubilité diminue.



Doc. 8 Immédiatement après l'ajout d'ion A^{q-} , $Q > K_s$, et C_xA_y précipite jusqu'à ce qu'à nouveau $Q = K_s$.

Lors de l'ajout, sans effet de dilution, d'ions A^{q-} ou C^{p+} , la solubilité de C_xA_y diminue.

APPLICATION 2

Solubilité du chlorure de plomb PbCl_2

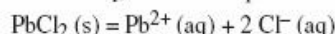
À $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution S_1 saturée de chlorure de plomb (II), on ajoute $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution S_2 de chlorure de sodium à $c_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit S_3 la solution obtenue. Déterminer la solubilité du chlorure de plomb (II) :

a) dans la solution S_1 ;

b) dans la solution S_3 .

Donnée : $pK_s(\text{PbCl}_2) = 4,7$.

a) Dans la solution S_1 , s'établit l'équilibre d'équation :



Soit s_0 , la solubilité de PbCl_2 dans l'eau pure ; alors :

$$[\text{Pb}^{2+}] = s_0 \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^{-}] = 2 s_0$$

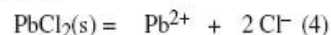
À l'équilibre : $Q_{\text{eq}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^{-}]^2 = 4 s_0^3 = K_s$

$$\text{d'où :} \quad s_0 = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) Soit s , la solubilité de $\text{PbCl}_2(\text{s})$ dans la solution S_3 ; on peut considérer que le chlorure de plomb (II) se dissout en fait dans une solution de chlorure de sodium de volume $V_1 + V_2$ et de concentration :

$$c = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_2}{2} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où le bilan de matière :



concentrations initiales : 0 c

concentrations à l'équilibre : s $c + 2s$

d'où à l'équilibre : $Q_{\text{eq}} = s(c + 2s)^2 = K_s$

$$\text{soit :} \quad 4s^3 + 4cs^2 + c^2s - K_s = 0$$

dont la résolution à l'aide d'une calculatrice donne :

$$s = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$s < s_0$: en présence d'ions chlorure, la solubilité de PbCl_2 diminue.

 Pour s'entraîner : ex. 6 et 7

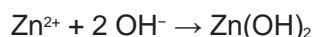
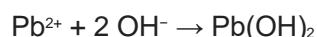
Transition : Il faut assainir l'eau pour se débarrasser des impuretés telles que les métaux lourds ou les engrais. La meilleure façon de procéder et d'en faire des solides par précipitation. Il s'agit d'un traitement industriel.

III. Application : traitement des eaux usées

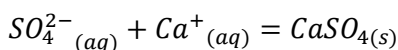
- L'eau peut contenir des métaux lourds (comme le plomb ou le zinc) qui proviennent des usines métallurgiques ou encore de la combustion des déchets.

- Elle peut aussi contenir des sulfates (SO_4^{2-}) issus d'engrais.

- On se débarrasse des métaux (Pb^{2+} , Zn^{2+}) par précipitation en modifiant le pH (précipitation d'hydroxydes).



- On se débarrasse des sulfates en ajoutant de la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) :



Conclusion : Reprendre les points

Si on est à l'aise :

Nous avons vu que l'on pouvait faire précipiter les métaux lourds dans le traitement des eaux mais on peut également le faire pour extraire l'aluminium de la bauxite (procédé Bayer) mais pour comprendre cela, il faut étudier les diagramme Potentiel-pH, sujet d'un prochain cours.