

## Leçon n°28 : Solubilité

Niveau	MPSI
Prérequis	Q, K Réactions acides bases, pH mètre Conductimétrie
Biblio	MPSI Chimie Dunod PTSI Physique-chimie, Ellipse Chimie exp 1, Le maréchal Exp de chimie, Dunac/LeM
Plan	I. <u>Equilibre de solubilité</u> 1. Produit de solubilité 2. Condition d'existence du solide 3. Solubilité d'une espèce II. <u>Facteurs d'influence</u> 1. Effet d'ion commun 2. Effet de la température 3. Effet du pH III. <u>Applications : traitement de l'eau</u>

### Remarques :

Expérience avec du NaCl jusqu'à ce qu'on est atteint le point de solubilité.

Condition d'existence du solide.

Eq hétérogène.

On cherche à caractériser cet eq hétérogène.

Au début pas de phase solide donc pas d'équilibre qui se crée.

Puis phase solide → Equilibre qui se crée.

Solubilité de  $\text{PbI}_2$  qui est multipliée par 6 lorsqu'on le chauffe. On augmente pas forcément la solubilité quand on chauffe :  $\text{CaCO}_3$  : précipite quand on chauffe.

## Questions :

- Est ce que le  $K_s$  dépend du solvant ?

Oui dépend du solvant. Solvant polaire, constante diélectrique élevée constante dipolaire élevée.

- Pourquoi est ce qu'on ne trouve pas le  $K_s$  précis ? Est ce qu'il y a que la température qui explique que l'on ne trouve pas autre chose?

- Principe d'une électrode ?

Mesure la ddp entre les deux electrodes.

- Nature de ces électrodes ?

- Rappeler les étapes de dissolution d'un sel ionique dans l'eau?

Dissociation

Hydratation (solvatation) ;

Dispersion

- Est ce qu'on est vraiment sûr que ce qu'on a montré avec le tube à essai chauffé?
- Ça pourrait être un aspect cinétique de la réaction? Donc une réaction endothermique.

On pourrait le mettre dans un bain de glace pour voir si ça reprecipite, que c'est bien la température qui a influé sur la solubilité et que c'est pas une réaction qui s'est passée.

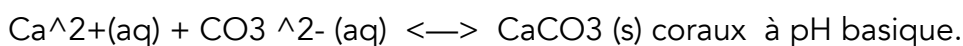
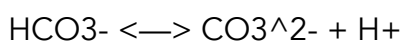
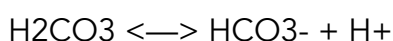
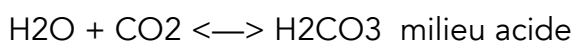
- Effet de la température sur la solubilité exemple?

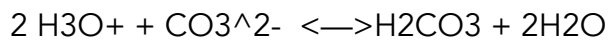
Dentifrice avec le fluor

Calcaire

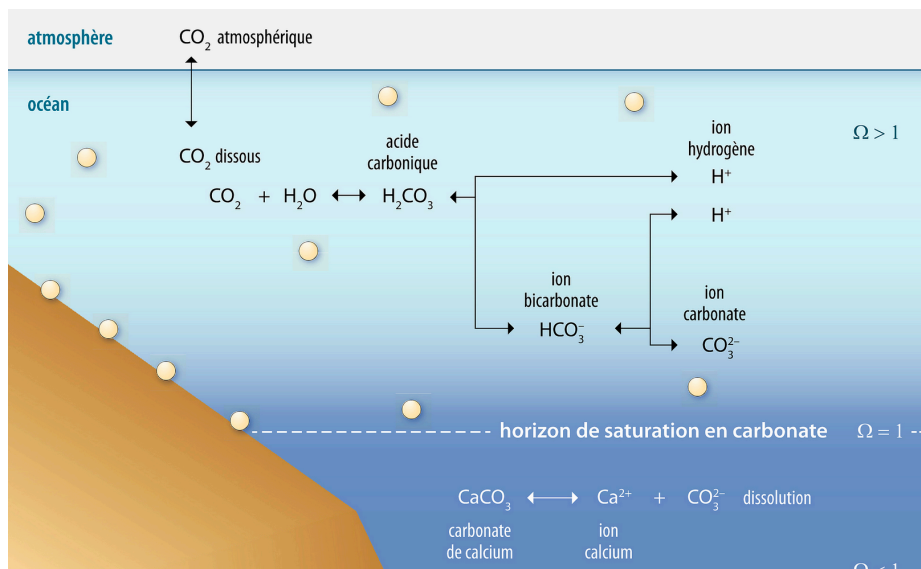
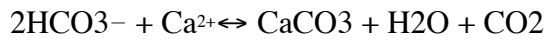
Acidification des océans ; effet du pH sur le calcaire des coraux; En milieu acide la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  va augmenter.

Elle est due à quoi l'acidification? Dissolution de  $\text{CO}_2$  dans l'eau.





Forme prédominante dans l'océan : bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$



-Recristallisation acide benzoïque ; pourquoi la solubilité augmente avec la température?

Loi de Van't Hoff

$$D(\ln K) / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$$

si T augmente, on a quand on résout  $1/T_1 - 1/T_2 > 0$

On suppose  $\Delta_r H^\circ$  positif  $\rightarrow$  Si T augmente K augmente.

$$K = e^{(\Delta_r H^\circ / R (1/T_1 - 1/T_2))} \quad T_2 > T_1.$$

K augmente.

# LC 28 : Solubilité

3

Niveau : TPSE

PR : - Q, K

- réactions A/B, pH-métrie

- conductimétrie

Intro : eau + sel  $\rightarrow$  naturel. Cy. hétérogène.

## I. Equilibre de solubilité

Exemple industriels + quotidien

### 1) Produit de solubilité

- Equilibre hétérogène : - phase liquide  
- phase solide



$$K_s = \frac{a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{NaCl}}} = \cancel{a_{\text{NaCl}}} a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

Pour de faible concentration (forte dilution) :  $K_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$

-  $\text{p}K_s = -\log K_s$

Ex :  $\text{p}K_s(\text{NaCl}) = -1,51$        $K_s = 32,98$

$\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8,1$

### 2) Condition d'existence du solide

-  $K_s$  valable si présence du solide

- On compare Q à  $K_s$

si :  $Q < K_s$  : non saturation, solide n'existe pas

$Q = K_s$  : équilibre  $\rightarrow$  solution saturée

$Q > K_s$  : précipitation jusqu'à  $Q = K_s$

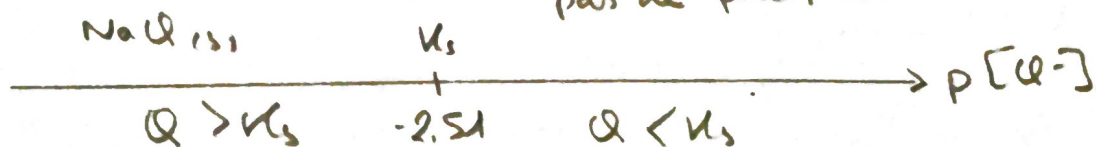
- Diagramme d'existence

ex :   $Q$   $[\text{Na}^+]_{\text{fixé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_s = 32,98$$

$$K_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] \rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Na}^+]} \quad \text{p}[\text{Cl}^-] = -2,51$$

pas de précipitation

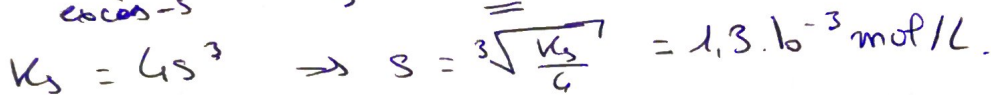


### 3) Solubilité d'une espèce

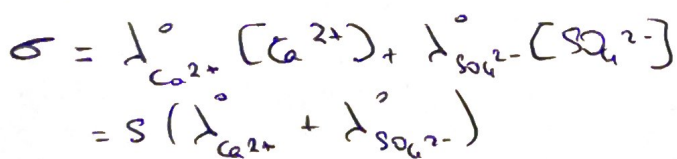
dans 1L de solution. s, en mol/L ou g/L

$K_s \rightarrow$  grandeur thermo, dépend que de  $T$

Löslichkeit von  $Pb^{2+}$ :  $K_s(PbSO_4) = 10^{-7,9}$   $K_s(PbI_2) = 10^{-8,1}$



Conductivity



$$\sigma = \sigma_{\text{CaSO}_4, \text{ sat}} - \sigma_{\text{can}}$$

$$G = G \times 100$$

$$G_{H_2O} = 18 \mu S$$

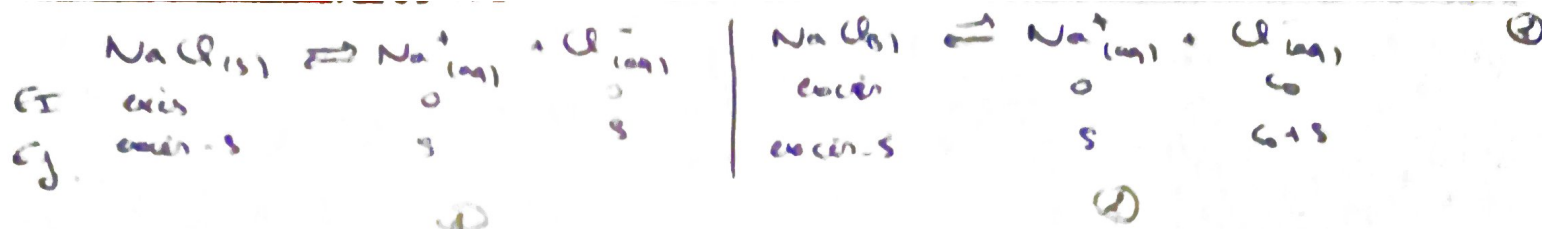
$$s = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$k_s = 6,2 \cdot 10^{-5} \quad k_{s, \text{stab}} = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

## II. Facteurs d'influence

1) Effet d'ions commun





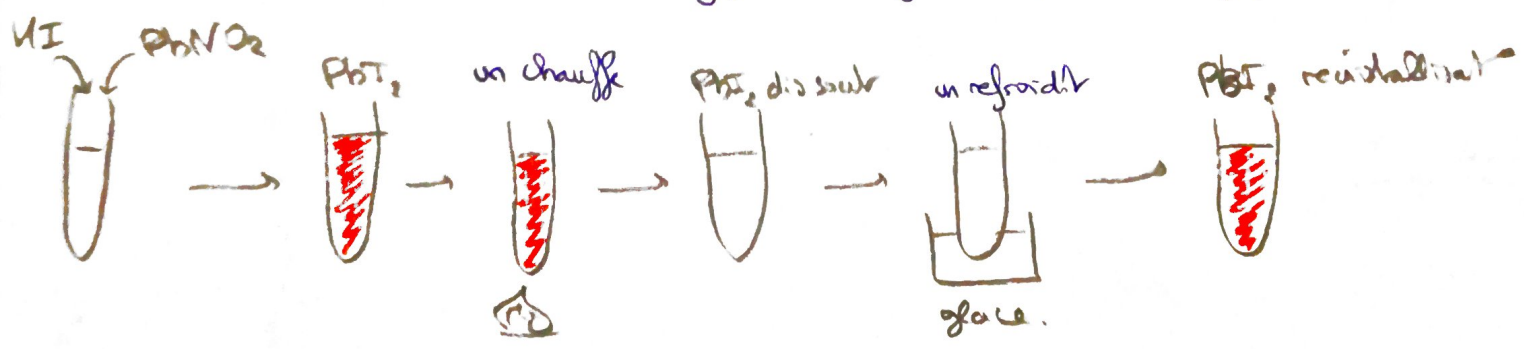
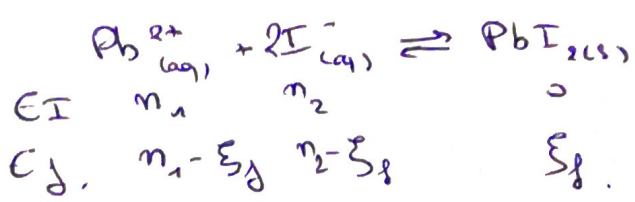
→ ajout précipité (en ②)

$\Rightarrow -K_{s1} = s^2 \Rightarrow s = 5,7 \text{ mol/L}$   
 $-K_{s2} = s(6+s) \Rightarrow s = 3,5 \text{ mol/L}$

l'introduction extérieure d'un ion présent dans le précipité va diminuer la solubilité du solide.

## 2) La température

Pluie d'or  $\text{PbI}_{2(s)}$  :

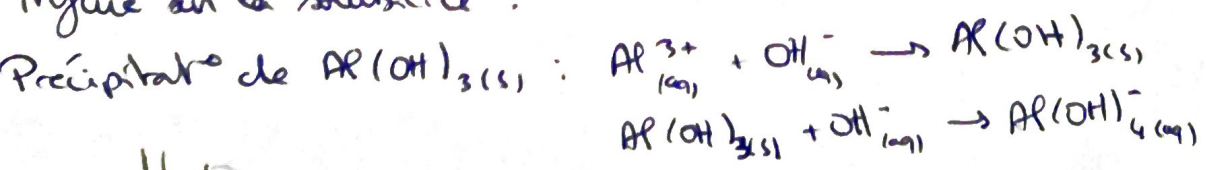


→ Calcaire est soluble à haute température

Une augmentation de température va en général augmenter la solubilité.

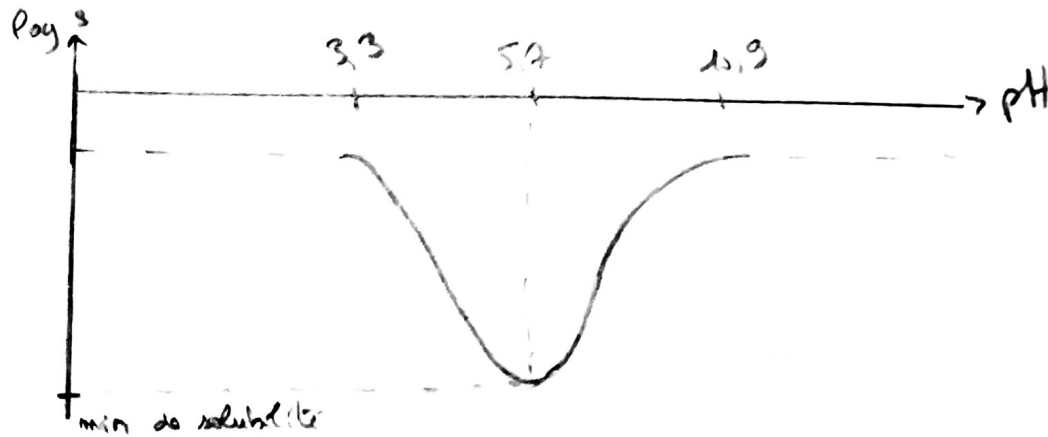
## 3) Le pH

S. une des espèces dissoutes présente des un caractère acido-basique, le pH influe sur la solubilité.



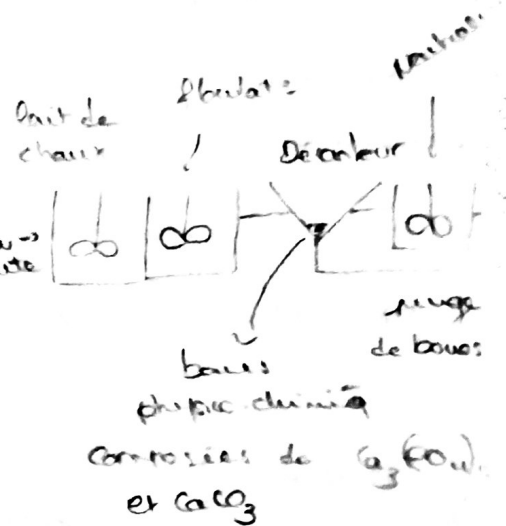
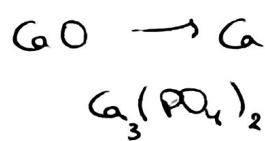
$\text{pH}_{eq1} = 3,3$  apparition de  $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$

$\text{pH}_{eq2} = 10,9$  disparition de  $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$



### III. Application : traitement de l'eau

- $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
- métaux
- anions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$



Question

## Leçon Chimie 28 – Solubilité

Biblio : - MPSI Chimie, Dunod, Fosset

- PTSI Physique-Chimie, Ellipses, Finot
- Chimie expérimentale 1, Le Maréchal

Niveau : MPSI

Prérequis : - constante d'équilibre, quotient réactionnel  
- réactions acide-base, pH-métrie, conductimétrie

### Introduction

*Expérience introductive* : dissoudre  $\text{NaCl}_{(s)}$  dans l'eau

Etape 1 : dissolution du solide

Etape 2 : équilibre hétérogène – présence de phase solide et liquide

### I – Equilibre de solubilité

#### 1 – Produit de solubilité

- Il existe un équilibre hétérogène (équilibre chimique avec plusieurs phases distinctes)
- Pour le caractériser, on définit la constante d'équilibre associée à la dissolution du solide : produit de solubilité, noté  $K_s$  (donner des exemples)
- Attention :  $K_s$  est défini à partir des activités des espèces. L'approximation en concentration est possible à faible concentrations (pas toujours vraie...)

#### 2 – Condition d'existence du solide

- La relation donnée par  $K_s$  n'est valable qu'en présence de toutes les espèces : solide présent ->  $K_s$  est un critère de présence du solide.
- Comparaison du quotient réactionnel à  $K_s$
- Diagramme d'existence (faire sur un exemple), attention : à la différence des diagrammes de prédominance acide/base, il dépend de la solution considéré

#### 3 – Solubilité d'une espèce

- On veut quantifier la quantité de solide que l'on peut dissoudre avant d'arriver dans le domaine d'existence du précipité - Définition de la solubilité  $s$
- Attention : ne pas confondre  $s$  (grandeur mesurable, dépend de la composition du système) et  $K_s$  (grandeur thermodynamique, dépend de la température et du solvant)
- Lien entre  $s$  et  $K_s$ , comparer la solubilité de deux espèces (sur un exemple)
- *Expérience – mesure de  $K_s$*  (Le Maréchal, p.160)

### II – Facteurs d'influence

#### 1 – Effet d'ion commun

- *Expérience –  $\text{NaCl} / \text{HCl}$*
- L'introduction extérieure d'un ion présent dans le précipité va avoir tendance à diminuer la solubilité du solide

#### 2 – Effet de la température

- *Expérience température – pluie d'or* (Le Maréchal p.229)
- Une augmentation de la température engendre en général une augmentation de la solubilité (exception :  $\text{CaCO}_3$ , calcaire dans les bouilloires)

#### 3 – Effet du pH

- Si une des espèces dissoutes présente des propriétés acide/base, le pH influe sur la solubilité.
- *Expérience pH – précipitation  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$*  (Le Maréchal p.109)

### III – Application : traitement de l'eau

<https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/precipitations-chimiques>



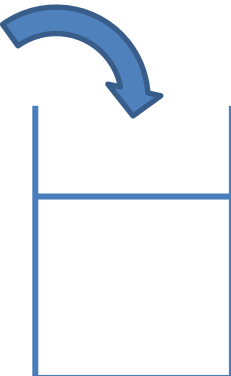
# Leçon Chimie n°28 - Solubilité

# Introduction

Dissolution de  $\text{NaCl}_{(s)}$  dans l'eau



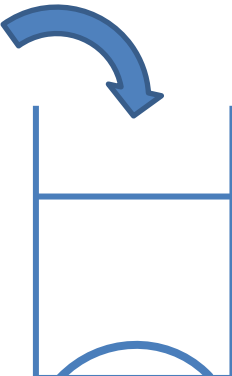
30 g  $\text{NaCl}_{(s)}$



V=100 mL  
eau

**1** Pas de phase solide

+ 10 g  $\text{NaCl}_{(s)}$

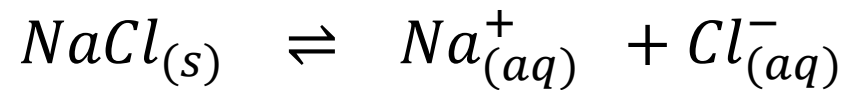


V=100 mL  
eau

**2** Présence de phase solide

## I.2. Condition d'existence du solide

Dissolution de  $NaCl_{(s)}$  dans l'eau



1

Pas de phase solide

$$m = 30g$$

$$[Na_{(aq)}^{+}]_0 = 5,1 \text{ mol. } L^{-1}$$

$$[Cl_{(aq)}^{-}]_0 = 5,1 \text{ mol. } L^{-1}$$

$$Q_0 = 26 < K_s$$

2

Présence de phase solide

$$m = 40g$$

$$[Na_{(aq)}^{+}]_0 = 6,8 \text{ mol. } L^{-1}$$

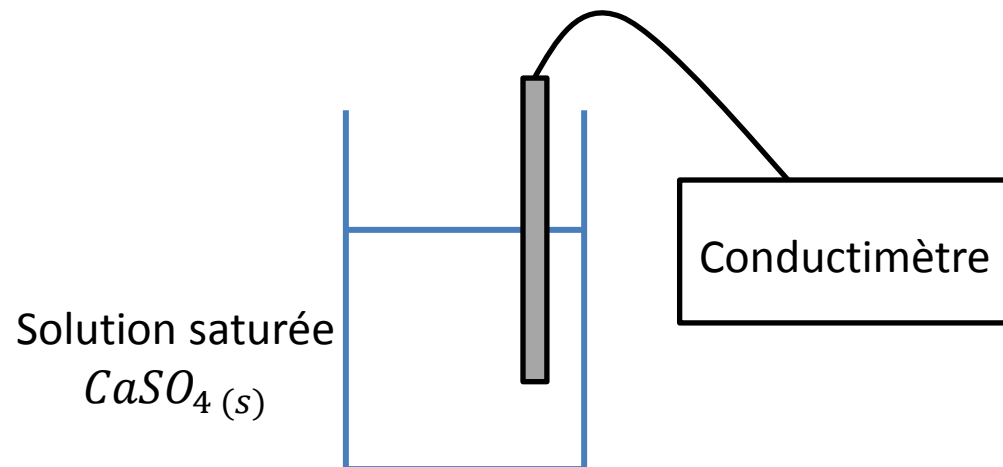
$$[Cl_{(aq)}^{-}]_0 = 6,8 \text{ mol. } L^{-1}$$

$$Q_0 = 46 > K_s$$

## I.3. Solubilité d'une espèce

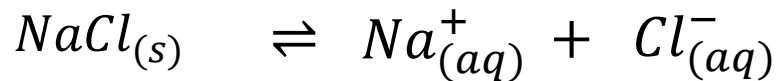
Mesure de la solubilité de  $CaSO_4(s)$

	$CaSO_4(s)$	$\rightleftharpoons$	$Ca_{(aq)}^{2+}$	+	$SO_4^{2-}_{(aq)}$
Etat init.	excès		0		0
Etat final	excès – s		s		s



## II.1. Effet d'ion commun

Solubilité de  $NaCl_{(s)}$  -  $K_s = 32,98$



El    excès                      0                      0

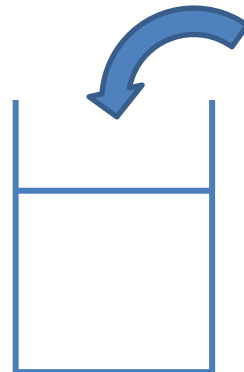
EF   excès - s                      s                      s



El    excès                      0                       $c_0$

EF   excès - s                      s                       $c_0 + s$

Solution saturée  
 $NaCl_{(s)}$

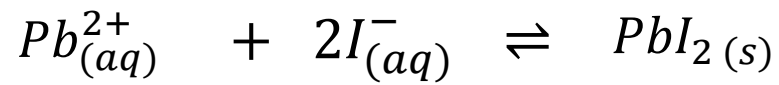


Solution  $HCl$   
 $c_0 = 6 \text{ mol. L}^{-1}$

**Apparition de précipité**

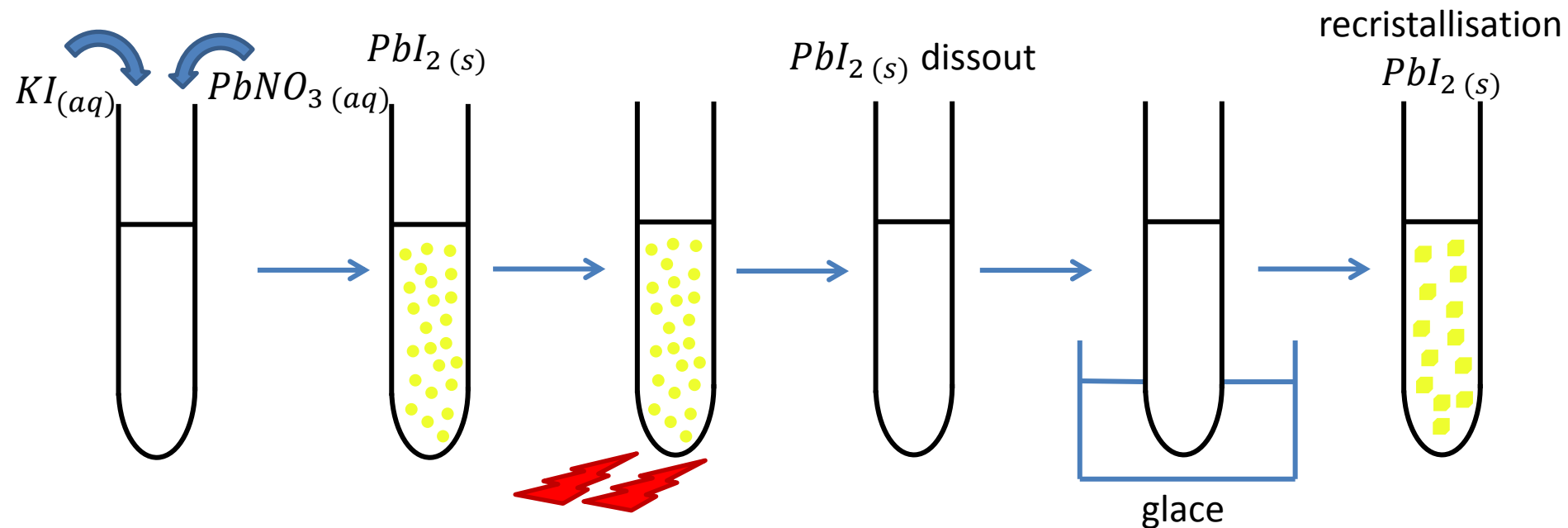
## II.2. Effet de la température

Pluie d'or  $PbI_2(s)$



El	$n_1$	$n_2$	0
----	-------	-------	---

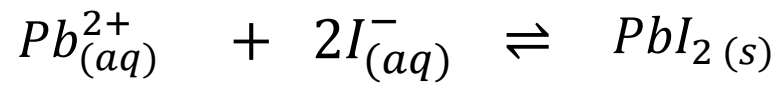
EF	$n_1 - \xi_f$	$n_2 - 2\xi_f$	$\xi_f$
----	---------------	----------------	---------





## II.2. Effet de la température

Pluie d'or  $PbI_2(s)$



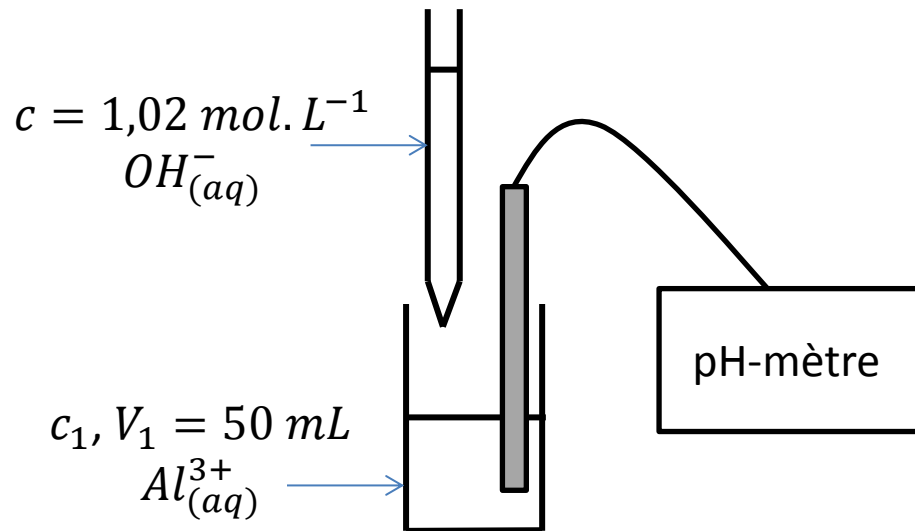
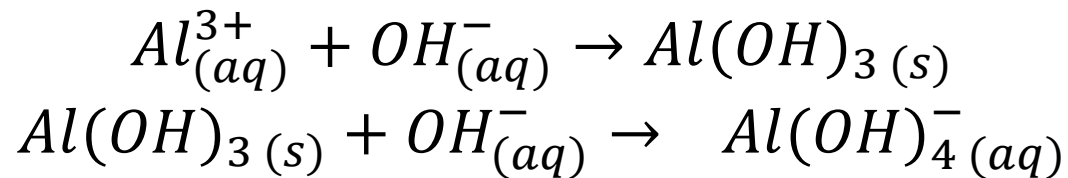
$$\text{EI} \quad n_1 \quad n_2 \quad 0$$

$$\text{EF} \quad n_1 - \xi_f \quad n_2 - \xi_f \quad \xi_f$$



## II.3. Effet du pH

Précipitation de  $Al(OH)_3 (s)$



## III. Application : traitements de l'eau

