

LC19-27 : Solubilité

Niveau : CPGE **Prérequis :** Titration, propriétés des solvants, activités, constantes d'équilibre.

Message : Ce que l'on observe

Bibliographie

1. Bruno FOSSET et al. Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006.
2. Mesplède, 100 manipulations de chimie générale et analytique, 2001

Introduction

Expérience introductive : Du NaCl solide, un bécher rempli d'eau et un autre rempli de solution saturée de NaCl.

Si on met du sel (NaCl solide) dans un bécher d'eau, la poudre disparaît. En fait, on le sait, le sel n'a pas disparu il est solubilisé sous forme d'ions Na^+ et Cl^- .

Si on rajoute du sel au fur et à mesure, il arrivera le cas de ce deuxième bécher où même en agitant longuement on a toujours du sel solide au fond du bécher.

Dans ce deuxième cas, on peut dire qu'on est à l'équilibre pour la réaction de dissolution suivante :



Un solide dans l'eau est donc en équilibre avec ses constituants sous forme aqueuse. C'est le cas des animaux marins comme les coquillages et le corail. Qu'est ce qui détermine à quel point leur coquille est dissoute dans la mer ? Nous allons le voir par l'étude du constituant principal de celle-ci : le carbonate de calcium $CaCO_3$, aussi appelé calcaire.

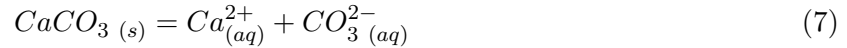
Nous sommes à l'équilibre qui est un *équilibre hétérogène*, c'est à dire entre des phases distinctes, donc intéressons nous aux propriétés thermodynamiques de la réaction.

I - Équilibres de solubilité

1. Produit de solubilité

Nous sommes à l'équilibre qui est un *équilibre hétérogène*, c'est à dire entre des phases distinctes, donc intéressons nous aux propriétés thermodynamiques de la réaction.

On écrit la réaction pour la carbonate de calcium :



À cette équation est associée une constante d'équilibre de dissolution :

$$K_s = \frac{a_{eq}(Ca^{2+})a_{eq}(CO_3^{2-})}{a_{eq}(CaCO_3)} \simeq \frac{[Ca^{2+}]_{eq}[CO_3^{2-}]_{eq}}{(C^\circ)^2} \quad (8)$$

Pour une solution dans la limite diluée. On omettra les $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ par la suite.

Il existe deux formes cristallines de $CaCO_3$, la calcite et l'aragonite qui ont des K_s respectifs de $3,35 \times 10^{-9}$ et $4,82 \times 10^{-9}$ ce qui correspond à des $pK_s = -\log_{10}(K_s)$ de 8,47 et 8,32. Les deux formes sont présentes dans les coquillages.

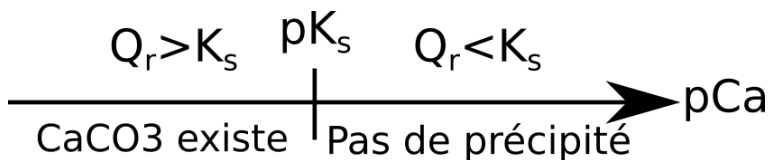
Dans la première expérience, nous ne sommes pas à l'équilibre car les concentrations en ions Na^+ et Cl^- peuvent être aussi faible que l'on veut en mettant très peu de sel dans un volume d'eau important. Dans quels cas peut-on atteindre l'équilibre et que cela implique-t-il ?

2. Diagramme d'existence du solide

Pour répondre à cette question nous allons introduire le quotient de réaction $Q_r = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ qui est égale à K_s à l'équilibre thermodynamique. On distinguera donc trois cas de figures :

- $Q_r < K_s$: Peu d'ions dans la solution et donc pas de solide car pas d'équilibre ;
- $Q_r = K_s$: Équilibre solide-soluté donc présence de solide ;
- $Q_r > K_s$: Il y a « trop » d'ion donc une précipitation en $CaCO_3$.

Ce qui nous amène à tracer des diagramme d'existence sur le modèle des diagramme de prédominance des réactions acido-basiques avec un $pCa = -\log_{10}([Ca^{2+}])$ qui remplace le pH. La grande différence est qu'il s'agit vraiment d'existence et que pour $Q_r < K_s$ le solide n'existe pas.



Nous avons une grandeur thermodynamique qui nous permet de caractériser l'équilibre mais qui ne nous permet pas de mesurer la quantité de solide que l'on peut solubiliser dans un volume donné d'eau ou d'un autre solvant avant d'arriver à saturation.

3. Solubilité

Définition : La solubilité S d'une espèce dans un solvant est égale à la quantité max de cette espèce que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant. Elle s'exprime en mol.L^{-1} .

Il s'agit d'une grandeur dépendante de la composition du système qui se mesure assez facilement car une solution saturée possède une concentration de soluté égale, à un coefficient stœchiométrique près, à la solubilité.

On a, pour notre exemple $S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$. Mesurer par titrage la concentration d'un des ions revient à connaître la solubilité. On remonte, grâce à elle, à la constante d'équilibre de dissolution. Dans ce cas précis :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = S \times S = S^2 \quad (9)$$

Donc $S = \sqrt{K_s}$. Nous allons mesurer S pour l'acide benzoïque et remonter à sa constante d'équilibre de solubilité.

Expérience 1 : Détermination du K_s de l'acide benzoïque. Bruno FOSSET et al. Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006. p.106

Filtrer une solution aqueuse saturée d'acide benzoïque.

Prélever avec une pipette jaugée.

Titrer avec une solution de soude et du BBT comme indicateur coloré.

Avoir fait le même titrage par suivi ph-métrique en préparation.

Dans le cas de l'acide benzoïque, on a $K_s = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = S$. Le lien entre S et K_s dépend de la réaction.

Les coquillages et les coraux sont souvent cités comme étant les organismes parmi les plus sensibles au dérèglement climatique et notamment au réchauffement et à l'augmentation du CO_2 dans l'air. Si K_s ne dépend que de la température, S dépend de plusieurs paramètres de la solution et nous allons le voir ici.

II - Facteurs influant sur la solubilité

1. La température

K_s dépend uniquement de la température et S dépend de K_s donc S dépend de la température. On a alors deux cas qui dépendent du signe d'une grandeur appelée enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ qui est propre à chaque réaction. Pour la plupart des réactions de solubilisation, $\Delta_r H^\circ > 0$ ce qui signifie que K_s (et donc S) est croissant avec la température. Dans le cas de CaCO_3 , $\Delta_r H^\circ < 0$ ce qui signifie que S est décroît quand T augmente. Cela a deux conséquences. Tout d'abord les traces de calcaire dans les bouilloires électrique venant de l'eau dont le calcaire précipite à haute température. Ensuite, cela devrait rendre plus facile au corail de fabriquer son squelette. En réalité, il est dépendant d'une algue pour cette opération. Algue qui survit mal à la montée des températures.

Mais l'effet de la température peut avoir des applications très utiles en laboratoire, notamment la recristallisation dont je vais montrer ici un exemple.

Lors d'une synthèse, le produit se trouve souvent remplis de impuretés extérieures notamment à cause de la précipitation qui en piège facilement. La recristallisation utilise le fait que la plupart des composés solides sont davantage soluble à haute températures. Une fois que le produit et les impuretés solubilisées, on refroidit le mélange. Le produit, si l'on choisit bien le solvant, re-précipitera facilement. Les impuretés, si on suppose qu'elles sont assez peu nombreuses, seront en dessous du seuil d'existence du solide ce qui signifie qu'elles resteront solubilisées et donc séparées du produit.

Expérience 2 : La pluie d'or. Mesplède p.236 « Le précipité d'iodure de plomb »

Deux solutions de $Pb(NO_3)_2$ et de KI à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Verser quelques gouttes de $Pb(NO_3)_2$ dans un tube à essai avec du KI.

Un précipité de PbI_2 apparaît.

Chauffer le tube à essai. Le solide disparaît.

Refroidir le tube dans un mélange eau-glace. Des cristaux de PbI_2 visibles à l'œil nu apparaissent.

Quel effet a l'augmentation de la proportion de CO_2 sur la solubilité de $CaCO_3$?

2. Le pH

L'augmentation du taux de CO_2 un autre type de solubilité : celle des gaz dans les liquides. Pour le CO_2 , il s'agit donc de la réaction :



La constante d'équilibre de solubilité est :

$$K_s = \frac{[CO_2]_{(aq)}}{P(CO_2)} \quad (11)$$

Où $P(CO_2)$ est la pression partielle en CO_2 . Si celle-ci augmente, cela veut dire que $[CO_2]_{(aq)}$ augmente car K_s est constant. Le CO_2 aqueux réagit alors avec l'eau pour former l'acide carbonique H_2CO_3 qui acidifie l'eau. On estime que le pH de l'eau des océans est passée de 8.2 à 8.1 entre l'époque pré-industrielle et maintenant. Dans cette zone, l'acide carbonique est sous la forme de sa base conjuguée HCO_3^- qui est un amphotère et la base conjuguée de HCO_3^- : CO_3^{2-} . Qualitativement, au vu de l'équilibre entre ces deux formes, si le pH diminue la concentration en CO_3^{2-} diminue mais dans la mesure où celle-ci doit être constante en vertu de l'équilibre de solubilité de $CaCO_3$, les coquilles se dissolvent davantage.

Expérience 3 : Influence du pH sur la solubilité de l'acide benzoïque. Mesplède p.233.

On prépare une solution aqueuse saturée d'acide benzoïque. On mesure le pH (pH = 2,68).

On ajoute 25 mL de soude à 1 mol.L^{-1} .

On rajoute de l'acide benzoïque jusqu'à saturation.

On mesure le pH (pH = 4,87).

On voit donc que la solubilité dépendra du pH si un des solutés appartient à un couple acido-basique.

Prenons l'exemple de l'acide benzoïque, acide conjugué de l'ion benzoate. En milieu basique, le C_6H_5COOH se transforme en $C_6H_5COO^-$ donc $[C_6H_5COOH]$ reste faible ce qui permet de dissoudre davantage de solide. $pK_a = 4,2$. Le K_s ne dépend pas du pH et est égal à $6,9 \times 10^{-2}$.

En considérant les équilibres de solubilité et acido-basique on a :

$$S = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] \quad (12)$$

et :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq}[C_6H_5COO^-]_{eq}}{[C_6H_5COOH]_{eq}} \quad (13)$$

Ce qui donne donc :

$$S = [C_6H_5COOH]_{eq} \left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]_{eq}}\right) = K_s \left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]_{eq}}\right) \quad (14)$$

S dépend donc bien du pH. Si on applique à nos deux cas de figure, on a pour le pH = 2,68 une solubilité $S \simeq 7,11 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour le pH = 4,87, on a $S \simeq 0,39 \text{ mol.L}^{-1}$.

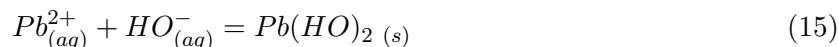
Ce qui est cohérent avec nos observations.

Plus proche de nous, un autre danger pour la vie aquatique est la pollution des rivières par des polluants. On peut heureusement utiliser la précipitation due aux constantes de solubilité pour y remédier.

III - Application au traitement des eaux usées

On trouve dans les eaux un certains nombre d'ions indésirable : Ca^{2+} et Mg^{2+} pour la formation de tartre, Métaux lourds (Pb^{2+} , Zn^{2+} , ...).

Pour s'en débarrasser, on cherche à les faire précipiter par exemple en modifiant le pH :



Ou en rajoutant de phosphates et carbonates.

Pour les anions indésirables (SO_4^{2-}), on utilise des ions Ca_{aq}^{2+} qui viennent de la chaux CaO.

Conclusion : Nous avons vu que les équilibres de solubilité étaient régis par une constante thermodynamique K_s mais que l'on pouvait aussi définir la solubilité, dont la valeur dépend de plusieurs paramètres. Nous avons mis en évidence l'influence de la température et du pH mais la nature du solvant, la présence d'un autre composé contenant des ions communs ou les réactions de complexation peuvent également modifier la solubilité.

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.