Sép

LC 27

**Solubilité**

*Niveau : CPGE*

**Bibliographie :**

[1] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod,2016. (Chapitre 14)

[2] <https://www.periodni.com/fr/constantes_du_produit_de_solubilite.html>

[3] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press,2019.

[4]<https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/precipitations-chimiques/autres-precipitations-cas-des-anions>

[5] [https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/precipitations-chimiques/precipitation-des-metaux](%20https:/www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/precipitations-chimiques/precipitation-des-metaux)

**Expériences :**

* Dissolution du sel dans l’eau
* Pluie d’or
* pKs de PbI2

**Prérequis :**

* Constante d’équilibre
* Enthalpie standard de réaction et enthalpie libre de réaction
* Relation de van’t Hoff
* pH
* Conductimétrie

**Introduction :**

Expérience déclenchante : dissolution de NaCl dans l’eau : montrer la limite de solubilité

*Autour de 20-25°C, la solubilité du sel dans l’eau est autour de 360g/L.*

Prélever 50 mL d’eau placée dans un bécher avec agitation. *On s’attend donc à pouvoir dissoudre environ 18g de sel. Laisser l’agitation pour montrer qu’il ne s’agit pas d’une réaction lente.*

Ajouter le sel 5 grammes par 5 grammes au départ puis au-delà de 15g, ajouter cela gramme par gramme.

Monter qu’au bout d’une certaine quantité, il reste du sel dans non dissous dans l’eau.

*Attention : pour de grandes concentrations, l’activité d’une espèce n’est plus assimilable à sa concentration mais il faut prendre en compte le facteur d’activité en plus.*

Ainsi, il existe une limite à la dissolution d’un solide dans un solvant donné.

Nous allons voir au cours de cette leçon que le phénomène de dissolution est complexe et nous allons voir quels facteurs peuvent influencer cette dissolution.

Les coquillages et les coraux présents dans la mer sont composés principalement du solide CaCO3 (carbonate de calcium) et sont donc potentiellement soumis au phénomène de dissolution.

1. **Vision thermodynamique de la dissolution**
2. **Équilibre de dissolution**

On a vu lors de l’expérience précédente que l’équilibre entre un solide et une solution est possible.

[1] Un solide (précipité) peut apparaitre dans le milieu et il s’établit un *équilibre hétérogène* entre le solide (ou le gaz) est des espèces en solution.

Comme tout équilibre, on lui associé une constante d’équilibre. On donne par exemple l’expression de la constante associée à la dissolution de NaCl dans l’eau :

De même pour le carbonate de calcium :

Le carbonate calcium présente différentes formes polymorphes :

[2] La calcite dont la constante stables dans les conditions ambiantes de pression et de température, structure trigonale

L’aragonite dont la constante stable à hautes température et pression, structure orthorhombique

*Il existe une troisième forme appelée vatérite rare car instable.*

**Transition : Dans l’expérience de dissolution du chlorure de sodium dans l’eau, nous avons vu dans un premier temps la dissolution totale de cette espèce dans l’eau puis à partir d’un certain seuil, nous avons du solide dans le milieu. Ainsi l’équilibre n’a pas toujours lieu, comment caractériser sa mise en place ?**

1. **Condition d’existence**

L’équilibre n’est vérifié que lorsque le solide est réellement présent dans le milieu.

Il faut noter que les concentrations intervenant dans l’expression de la constante Ks sont les concentrations uniquement si l’équilibre est réalisé.

Pour établir un critère sur l’existence ou non de l’équilibre, il faut comparer le quotient de réaction à l’instant initial et la constante d’équilibre.

Reprenons l’exemple de la dissolution du carbonate de calcium

en omettant les concentrations standards

Considérons maintenant une solution *saturée* (contenant encore du solide) de carbonate de calcium alors l’expression de la constante Ks est vérifiée et est bien donnée par la formule précédente.

Procédons à une expérience par la pensée, filtrons cette solution et effectuons une dilution du filtrat, ainsi les concentrations en ions carbonate et calcium ont diminuées et et l’équilibre n’est plus atteint car il n’y a pas de présence de solide dans le milieu.

A contrario, si à partir d’une solution non saturée de chlorure de sodium, on ajoute du chlorure de potassium, la concentration en ions chlorure augmente entrainant une augmentation de et donc la précipitation en du chlorure d’argent.

Cela peut être montré en manip en se plaçant pas trop loin de la précipitation dans la solution de chlorure de sodium.

[1] Ainsi on retiendra le critère suivant :

Si alors la solution n’est pas saturée, il n’y a pas de solide

Si alors il y a équilibre hétérogène entre le solide et les espèces en solution

Si il y a précipitation et diminution du quotient de réaction jusqu’à (critère d’évolution).

Ainsi, on peut tracer un *diagramme d’existence*,

On peut donc repérer sur un axe l’existence ou non du précipité

pCa

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |

*Remarque : attention au signe – dans l’expression qui inverse tout.*

La délimitation se fait à quel niveau entre la zone d’existence et celle d’absence de précipité ?

La délimitation a lieu pour

Ainsi, la valeur de à la limite est déterminé par :

Ainsi cette valeur est dépendante de la concentration en ions puisque celle-ci fixe la délimitation entre la zone d’existence et la zone d’absence du précipité.

*Remarque : ce n’était pas le cas pour les diagrammes de prédominance dans le cas des acides pour lesquels la frontière était fixée à la valeur du pKa.*

**Transition : La donnée de la constante associée à un équilibre de solubilisation dépend notamment de la concentration en ions et de l’existence ou non d’un équilibre. Comment quantifier la quantité de solide ou de gaz maximale que l’on peut dissoudre dans un solvant ?**

1. **Solubilité d’une espèce**

Par exemple, on veut quantifier la quantité de carbonate de calcium que l’on peut dissoudre dans un solvant avant d’atteindre l’équilibre.

[1] C’est ce que l’on appelle la *solubilité* d’un solide ou d’un gaz : c’est la quantité maximale de ce solide (ou de ce gaz) que l’on peut dissoudre dans 1L de solution. Elle peut s’exprimer en g/L ou mol/L.

Lien entre solubilité et produit de solubilité :

Nous allons faire ce lien par l’étude de l’équilibre de solubilisation de l’iodure de plomb.

La réaction étudiée est la suivante : .

Dressons un tableau d’avancement :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |
| Etat initial | Excès |  | 0 | 0 |
| Etat final (équilibre) | Excès |  | s | 2s |

Ainsi, la constante d’équilibre associée est :

Comment déterminer les concentrations à l’équilibre ?

Pour ce faire, nous allons utiliser la loi de Kohlrausch qui donne à l’équilibre :

Ainsi, la mesure de la conductivité une fois l’équilibre atteint nous permet de remonter à la valeur de la solubilité et donc à la constante d’équilibre :

(Excel) : le Ks est ajusté pour que les unités soient bonnes (c° et les conductivités ioniques molaires standard)

*Remarque : la constante d’équilibre Ks n’a pas d’unité alors que s a l’unité d’une concentration molaire ou massique. Dans l’expression suivante, il manque les concentrations standards qui ramènent l’ordre dans l’homogénéité de l’expression.*

Pour cette première manip : remonter uniquement au produit de solubilité à une unique température. Mesure de la conductivité face au jury. Plusieurs mesures peuvent être faites pour estimer une incertitude sur la solubilité (attention à placer un thermomètre pour vérifier que la température est constante.

On peut donc chercher à déterminer la différence de dans un bain de glace et à température ambiante.

En préparation, il faut étalonner le conductimètre

On mesure la conductivité de la solution pour différente température dans des béchers thermostatés

*Essayer de montrer pour différente température la relation de van’t Hoff.*

Comparer à la solubilité tabulée de la solubilité à la température considérée (environ 0,69 g/L à 20°C).

**Transition : Nous avons vu comment caractériser l’équilibre de solubilisation entre une espèce solide ou gazeuse et ses ions en solution. Cependant, nous ne savons pas encore quels facteurs influent sur cet équilibre. C’est ce que nous allons voir dans la prochaine partie.**

1. **Facteurs d’influence**
2. **La température**

Expérience de la pluie d’or

Montrer cette expérience qualitative

Placer l’extrémité du tube à essai vers le fond de la hotte.

<https://www.youtube.com/watch?v=AO67MnZaAvQ> : ajuster le moment à montrer

Avant le chauffage, on voit un précipité jaune assez opaque

Puis au fur et à mesure du chauffage, on observe une dissolution de plus en plus importante du solide

Enfin, lors du refroidissement, le solide se reforme mais sous une autre forme (recristallisation)

La température a donc un impact sur l’équilibre de solubilisation et on aurait pu sans douter car la constante Ks dépend comme toutes les constantes d’équilibre de la température.

Cette expérience qualitative peut être rendue plus quantitative en mesurant le produit de solubilité pour différentes températures afin de remonter à la relation de van’t Hoff.

(Excel/Regressi) : le Ks est ajusté pour que les unités soient bonnes (c° et les conductivités ioniques molaires standard)

Modélisation issue de la relation de van’t Hoff

*Attention aux grandeurs de réaction qui sont vues uniquement en seconde année alors qu’il s’agit plutôt d’une leçon de première année. Soit on n’en parle pas, on dit que c’est uniquement une constante qui dépend de la réaction et qu’elle est tabulée pour la réaction étudiée.*

De façon générale, on peut montrer que :

Ce résultat est appelé relation de van’t Hoff (approximation d’Ellingham nécessaire).

*Pour la manipulation précédente, on attend (endothermique).*

*Démonstration :*

*Relation de Gibbs-Helmholtz :*

*Donc,*

*Ainsi, en réinjectant l’expression de on retrouve la relation de van’t Hoff.*

*Attention, il ne faut pas confondre cette relation avec la loi de van’t Hoff (cinétique) : pour un acte élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques.*

*De même, attention à l’utilisation ou non de la notion de grandeur de réaction qui sont des notions de seconde année.*

Ainsi

pour une réaction endothermique (, augmente quand T augmente.

pour une réaction exothermique ( diminue quand T augmente.

Ainsi la loi de van’t Hoff stipule : une augmentation de température à pression constante déplace l’équilibre dans le sens qui s’oppose à cette augmentation, le sens endothermique.

Ainsi dans notre manipulation, une augmentation de la température augmente le Ks et diminue donc le pKs ainsi que le domaine d’existence du précipité.

L’effet de la température sur l’équilibre est donc caractérisé par le signe de l’enthalpie de réaction standard.

Quand est-il pour le calcaire ?

[3] À partir des enthalpies de formation à 25°C : on remonte par la loi de Hess à

(exothermique).

*Les enthalpies de formation standard de la calcite et de l’aragonite diffèrent de 0,2 kJ/mol.*

Ainsi, d’après la relation de van’t Hoff, le calcaire est plus soluble dans l’eau froide que dans l’eau chaude. Cela correspond aux observations du quotidien : bouilloire entartrée et tuyaux d’eau chaude.

Ainsi, les coraux auront donc une plus grande facilité à construire leur coquille dans un milieu chaud. Mais cela est plus complexe car il s’agit d’organismes vivants.

*On pourrait penser que les coraux se développent mieux dans un océan plus chaud, ce qui pourrait compenser l’effet de l’acidité. En réalité, le squelette se forme mieux mais les algues qui permettent sa formation meurent. Ainsi, le réchauffement climatique est bien un danger pour les coraux. Entre cet effet et les conséquences de l’acidification, on prévoit une diminution de 99% des récifs coraliens d’ici 2050…*

**Transition : Nous avons vu que la température est un facteur qui influe sur l’équilibre de solubilisation, mais existe-t-il d’autres facteurs ?**

1. **Le pH**

Revenons à notre exemple sur le carbonate de calcium, lors de la dissolution de cette espèce solide, on obtient des ions calcium Ca2+ et des ions carbonates CO32-.

Cependant, ces ions interviennent dans deux couples acido-basiques :

HCO3-/CO32- et H2CO3/HCO3-.

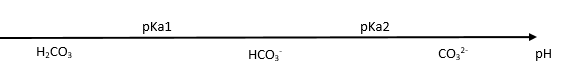
Par définition, la solubilité vaut :

La constante d’équilibre permet d’écrire : .

De plus, les relations acido-basiques donnent : on pose

Donc,

D’un point de vue acido-basique,



Il y a donc trois zones de pH à envisager en fonction de quelle forme prédomine :

Si , alors prédomine donc

Si , alors prédomine donc

Donc

Ainsi,

Si , alors prédomine donc

Donc

(Diapo) Tracé de ps en fonction du pH.

On constate que la solubilité varie avec le pH, ici elle augmente en fonction du pH *(attention au signe utilisé pour le ps),* ce qui explique qu’on utilise des détartrant acide pour augmenter au maximum cette solubilité.

(Diapo) Taux de croissance du corail en fonction du pH.

On constate que la croissance du corail est plus grande pour des pH élevés, là où la solubilité est la plus faible.

*La gamme de pH présentée sur le graphe est limitée car il s’agit d’êtres vivants.*

*Il faut noter aussi que les algues permettant la formation du coquillage meurent en milieu acide. Donc il n’y a pas que l’effet de la solubilité.*

**Transition : Nous avons vu comment décrire les équilibres de solubilisation à l’aide de la constante Ks ainsi qu’avec la notion de solubilité. On a vu également différents facteurs influençant cet équilibre : température, pH et d’autres que nous n’avons pas vu comme le solvant. Mais comment le chimiste ou l’industriel peut-il se servir de cet équilibre ?**

1. **Application : traitements de l’eau**

Voir [4] pour tous les traitements d’espèces anioniques et [5] pour les métaux

Une eau est caractérisée par :

Sa température

Sa teneur en ions Ca2+ et Mg2+ (dont les sels sont peu solubles)

Le pH

On définit ainsi le *degré français* comme étant l’unité de titre hydrotimétrique caractérisant la *dureté* de l’eau, c’est-à-dire sa teneur en ions calcium et magnésium. Une eau dont le TH est en dessous de 20°f est douce et une eau est considéré comme trop dure au-dessus de 35°f.

*On distingue le titre alcalimétrique qui permet de connaitre les teneurs en carbonates et bases fortes dans l’eau. Dans ce cadre, 1°f = 3,4mg/L de HO- = 6,0 mg/L d’ion carbonate CO32-.*

*Et le titre alcalimétrique complet (TAC) qui permet de connaitre la teneur en hydroxydes, carbonates et bicarbonates. Dans ce cadre, 1°f = 3,4 mg/L de HO- et 12,2 mg/L d’ion hydrogénocarbonate HCO3-.*

Comment traiter l’eau et notamment se débarrasser des métaux. Pour se faire, on modifie le pH afin de former des précipités, par exemple .

On se débarrasse des sulfates en ajoutant de la chaux CaO, fournissant des ions Ca2+ par la réaction

*Remarque : en réalité CaSO4 se trouve en solution sous la forme d’un complexe CaSO4 - 2 H2O :*

*Il est issu de la réaction entre de la bassanite (composé hémihydraté – CaSO4 -1/2 H2O) et de l’eau liquide ou vapeur).*

*Ce procédé permet également de retirer d’éventuels fluorure*

*Un traitement à la saumure CaCl2 peut également être réalisé.*

*Le chauffage de CaCO3 donne CaO (solide) et du dioxyde de carbone*

*D’où son utilisation comme détecteur de dioxyde de carbone.*

**Conclusion : Au cours de cette leçon, nous avons vu comment quantifier un équilibre de solubilisation par le biais de la constante Ks et de la solubilité. Nous avons mis en évidence différentes facteurs qui pouvaient influencer cet équilibre : température, pH, solvant. *Un autre facteur important est le phénomène de complexation possible.***

**Dans une prochaine leçon, nous verrons comment utiliser cet équilibre pour effectuer un dosage par précipitation. *Dosage de NaCl par une solution de nitrate d’argent avec un suivi conductimétrique par exemple.***