

LC19:solubilité

nicolas chastrette

October 2019

Avant la leçon

Sources

- PCSI/MPSI Chimie aux éditions de Boeck, Schott *et al.*
- Chimie Générale Le maréchal *et al.*

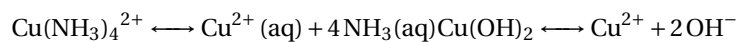
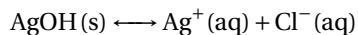
Prérequis

- équilibre chimie
- conductimétrie
- titrage

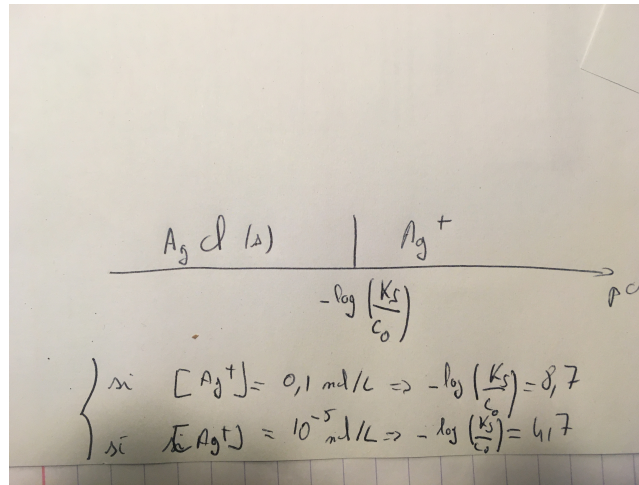
Introduction

pendant la leçon j'ai parlé de marée salant. Très bonne idée mais à appuyer sur des photos. Si l'on essaie de dissoudre une grande quantité de solide en solution, on remarque qu'une partie se dissout et que même après des temps long une partie du solide reste sous forme solide. On a alors atteint une limite de solubilité du solide. On peut aussi provoquer une précipitation en mélangeant un cation métallique avec un anion bien choisis en trop grande concentration. La coexistence d'une phase solide et aqueuse nous permet de définir un équilibre hétérogène.

Par exemple



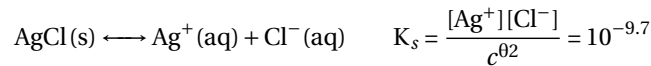
La couleur d'un précipité permet de déterminer en partie le métal dans la solution.



1 Équilibre hétérogène

1.1 Produit de solubilité et diagramme d'existence

La présence d'un solide (précipité) et des cations en solution permet de définir l'existence d'un équilibre de solubilité



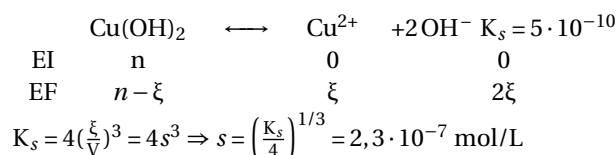
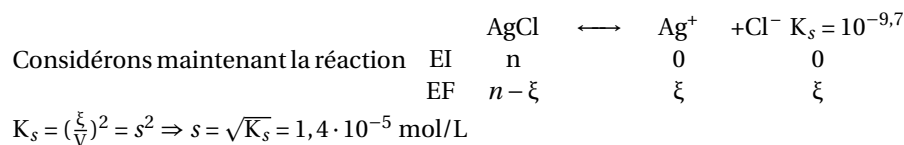
K_s est fonction de la température (on chauffe pour dissoudre plus d'élément. Si $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_s$ les deux espèces cohabitent et il n'y a pas de solide formé et dès que $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$ un précipité se forme ce qui nous permet de définir une zone d'existence du précipité dans la solution. Pour mettre en évidence ce phénomène considérons une solution à c_0 mol/L de nitrate d'argent. On rajoute progressivement du chlorure de sodium. Dès que le premier grain de précipité se forme, $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ d'où $[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}$. On peut alors définir comme habituellement $p\text{Cl}^- = -\log([\text{Cl}^-])$ et tracer le diagramme d'existence de AgCl(s)

K_s est alors la grandeur qui limite la concentration de $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ dans la solution sans que les ions réagissent ensemble.

1.2 Solubilité

On peut alors définir la solubilité qui est la quantité de matière maximale d'un solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant. On note usuellement cette quantité s et elle est en mol/L. Comme K_s est fonction de la température, s est aussi fonction de la température. s va aussi dépendre du solvant considéré.

On peut déterminer s connaissant le K_s d'un composé à l'aide d'un tableau d'avancement. Si l'on met n mol de solide dans un litre d'eau, on peut écrire le tableau d'avancement suivant.



Rq : la solubilité n'est pas que proportionnelle à K_s attention aux nombres stoechiométriques.

1.3 Détermination expérimentale d'un produit de solubilité

Étude du sulfate de calcium par conductimétrie. $\text{CaSO}_4(s) \longleftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} - K_s$

On verse une cuillère de sulfate de calcium dans de l'eau distillé on agite à froid pendant au moins dix min (début de la solubilisation pendant la préparation). Ensuite on filtre le mélange et on plonge une électrode de verre pour mesurer la conductivité (σ) de la solution. $K_s = s^2$

$$\sigma = \left(\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 \right) s \text{ d'où}$$

$$K_s = \left(\frac{\sigma}{\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0} \right)^2$$

Les conductivités molaires ioniques tabulées $\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^0 = 11,90 \text{ nSm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 16,00 \text{ nSm}^2 \text{ mol}^{-1}$

On remarque que K_s est légèrement différent de la valeur tabulée. On a ici considéré que l'activité de l'espèce est égale à sa concentration, ce qui est un pas le cas ici.

Maintenant que nous avons défini la solubilité d'un solide, nous allons nous intéresser aux facteurs extérieurs modifiant la solubilité.

2 Influence de la solubilité.

2.1 Effet d'ion commun

Le premier facteur auquel nous nous intéresserons est comment la solubilité évolue si un des ion initialement présent dans en solution. Nous allons étudier la solubilité du chlorure d'argent dans la solution en présence et en absence ions chlorure. $\text{AgCl}(s) \longleftrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ Sans ion Chlorure, $s = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. En présence d'ion chlorure à la concentration c_0 : $K_s = s'(c_0 + s') \approx s'c_0$ car $c_0 \gg s'$ d'où $s' = K_s/c_0 = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$ si $c_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$. On trouve alors que $s' < s$. L'effet d'ion commun permet de diminuer la solubilité d'un ion (et ainsi d'économiser de l'argent).

Nous allons maintenant nous intéresser à voir comment évolue la solubilité en fonction du pH d'une solution.

2.2 Effet du pH

Considérons la solubilisation de l'acétate d'argent. $\text{AgCH}_3\text{COO (s)} \longleftrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$

Or CH_3COO^- est une base pouvant réagir avec des ions H_3O^+ . En fonction de l'équilibre acido basique il réagira de nouveau pour former CH_3COOH ou pas. On aura en solution des $\text{Ag}^+\text{CH}_3\text{COOH}$ et CH_3COO^- en fonction du pH de la solution.

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ Donc } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_s/s}{s - K_s/s} \text{ D'où}$$

$$s = \sqrt{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_s}{K_a} + K_s}$$

Donc s augmente avec H_3O^+ donc augmente quand le pH diminue (devient acide). de cet exemple on peut conclure

- un composé libérant une base verra sa solubilité augmenter lorsque le pH diminuera
- et inversement un composé libérant un acide verra sa solubilité augmenter lorsque le pH augmentera.

Ce phénomène est utilisé à l'échelle industriel dans la fabrication de l'aluminium où l'on doit séparer

2.3 Influence de la complexation

manip Cu(OH)_2 disparaît avec ajout d'ammoniac

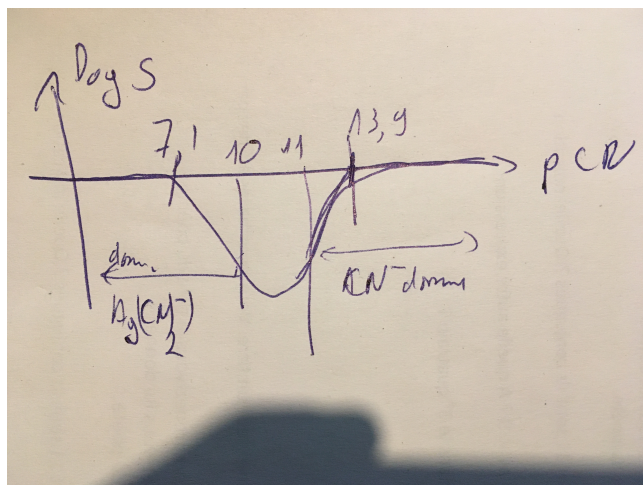
La complexation favorise la solubilité car elle peut faire de l'ion formé un ion en solution ou un complexe En effet considérons la dissolution du Cyanure d'argent en présence de cyanure (CN) ; $\text{AgCN (s)} = \text{Ag}^+ + \text{CN}^- \quad K_s = 10^{-15.9}$



$s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag(CN)}_2^-]$ Partons d'une solution de nitrate d'argent à 10^{-2} mol/L et ajoutons progressivement de Nitrate de cyanure (NaCN^-). Le premier grain de solide se forme quand $[\text{CN}^-] = K_s/[\text{Ag}^+] = 1,3 \times 10^{-14}$. Soit $\text{pCN} = 13,9$. Continuons de rajouter du NaCN. La réaction qui va se produire est alors $\text{AgCN} + \text{CN}^- \longleftrightarrow \text{Ag(CN)}_2^-$ de constante $K = \beta K_s$. Lorsque la dernière molécule de AgCN disparaît, $[\text{CN}^-] = [\text{Ag}^+]$, $[\text{CN}^-] = [\text{Ag(CN)}_2^-]/K = 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, soit $\text{pCN} = 7,1$.

Reste maintenant à exprimer la solubilité en fonction de pCN : $s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag(CN)}_2^-]$. Donc la somme de deux termes;

- $[\text{Ag}^+] \parallel [\text{Ag(CN)}_2^-] \Rightarrow s = [\text{Ag}^+]$ soit $\log(s) = \text{pCN} - pK_s$ valide jusqu'à $\text{pCN} \leq 11$
- $[\text{Ag}^+] \gg [\text{Ag(CN)}_2^-] \Rightarrow s = [\text{Ag(CN)}_2^-]$ soit $s = k2[\text{CN}^-]$ d'où $\log(s) = \log(K_s\beta) - \text{pCN}$ valide jusqu'à $\text{pCN} \leq 10$



3 Dosage de Mohr

Dosage du chlorure dans l'eau de vichy avec du nitrate d'argent en présence de chromates (CrO_4^{2-})

2 précipités peuvent se former :

- AgCl blanc $K_s = 10^{-9.7}$ $s = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- Ag_2CrO_4 rouge brique $K_s = 10^{-12.4}$ $s = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Le chlorure d'argent va précipiter en 1er et à l'équivalence tout les ions chlorure auront réagit. Un précipité rouge brique apparaîtra qui nous permettra de visualiser l'équivalence.

Conclusion

Mise en évidence d'un équilibre hétérogène et caractérisation de la solubilité d'une espèce dans un solvant. Nous avons étudié quelques paramètres influant sur la solubilité d'une espèce pour pouvoir mieux comprendre la solubilité et mieux la maîtriser car ce phénomène est très présent. Par exemple la 1ère étape de la fabrication industrielle de l'aluminium nécessite de séparer les oxydes d'aluminium des oxydes de fer coexistant ensemble sous forme minérale dans la bauxite (procédé bayer). Maintenant on peut regarder de nouveau le précipité de chlorure d'argent du début de la séance et remarquer qu'il est devenu un peu noirâtre. Le chlorure d'argent (et les halogénures d'argent) est photosensible et a servi comme grain photographique sur les pellicules photos pendant des années, d'où l'importance de ne laisser que peu d'argent en solution.

remarques et questions

- Pas les test d'ions au début. Les marée salant suffisent mais il faut des photos
- T augment la solubilité seulement si la solubilisation est endothermique. Ce qui est pas le cas pour toutes les réactions. En particulier la dissolution de PbI_2 est exothermique. Donc ici augmenter T diminuerai la solubilité.
- sur la leçon c'était trop calculatrice. Parler des lois de modération après l'effet d'ion commun et virer les effets du pH et de la complexation en se basant sur les lois de modération du Chatelier. Comme ça on gagne du temps.
- Théorie HSAB Les grands ions mous réagissent ensemble les petits ions dure réagissent ensembles.