

LC19 – SOLUBILITÉ

11 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

CPGE

Prérequis

- Réactions acido-basique
- Réactions redox
- 2eme principe de la thermodynamique - Relation de van 't Hoff

Expériences

- ☛ Réaction des ions hydroxyde sur les ions aluminium
- ☛ Solubilité du chlorure d'argent

Table des matières

1 Réaction de dissolution	2
1.1 Solubilité	2
1.2 Produit de solubilité	2
1.3 Existence d'un précipité	2
2 Facteurs influençant la solubilité	2
2.1 Température	2
2.2 Réactions Multiples	3
2.3 Solvant	3
2.4 Ion commun	3

Introduction

En chimie les réactions sont produites le plus souvent en solution : les espèces sont placées dans un solvant où elles peuvent réagir entre elles. Cela implique que le solvant à la capacité de dissoudre une certaine quantité des réactifs. Aujourd’hui, nous allons nous intéresser à ces réactions de dissolution et à la réaction inverse : la précipitation.

1 Réaction de dissolution

Animation dissolution NaCl

On rencontre souvent des réactions de dissolution dans la vie courante : sel dans l’eau, CO_2 dans une boisson gazeuse, etc



1.1 Solubilité

On définit la solubilité comme étant la quantité maximale de matière soluble dans un certain solvant. Ainsi, la solubilité du sel dans l’eau est de 358.5 g/L à 20°C. Pour le sucre, on monte à 2000 g/L à 25°C.

La solubilité est parfois exprimée en mol/L, on parle alors de solubilité molaire.

1.2 Produit de solubilité

Le produit de solubilité est la constance d'équilibre de la réaction de dissolution, notée K_s

Pour le sel de table, on a l'équilibre :

$$K_s = 32.98 = \frac{a(Na_{(aq)}^+)a(Cl_{(aq)}^-)}{a(NaCl_{(s)})} = \frac{[Na_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]}{c_0^2} \quad (2)$$

Les concentrations sont prises à l'équilibre, c'est à dire lorsqu'il co-existe une phase aqueuse et une phase solide : un précipité. On dit alors que la solution est saturée.

1.3 Existence d'un précipité

Si le quotient de réaction Q de dissolution est inférieur à la constante d'équilibre K_s , alors il n'y a pas de précipité. En effet, si on ajoute un grain solide dans la solution, la réaction de dissolution se produit alors en sens direct et le grain se dissout.

Lorsque Q atteint K_s , la réaction du dissolution ne se produit plus : les nouveaux grains ajoutés restent en phase solide.

Si Q est supérieur à K_s , il y a précipitation jusqu'à ce que l'équilibre soit de nouveau atteint.

2 Facteurs influençant la solubilité

2.1 Température

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K_s) = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \quad (3)$$

Approximation d'Ellingham : $\ln(K_s)$ suit une loi linéaire en $1/T$.

Relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{\partial \ln(K_s)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (4)$$

Expérience : Produit de solubilité du chlorure d’argent en fonction de la Température. Faire un dessin de la pile sinon pour que les spectateurs sache ce que contient chaque demi-pile !

La tension au borne de la pile de concentration :

$$\Delta E = E^0(T) + \frac{RT}{F} \ln([Ag]_1) - E^0(T) - \frac{RT}{F} \ln([Ag]_2) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag]_1}{[Ag]_2} \right) \quad (5)$$

Dans le compartiment 1, la concentration $[Ag]_1$ est fixée à 10^{-2} mol/L. Dans le compartiment 2, la concentration est fixé par la solubilité du chlorure d'argent $[Ag]_2 = K_s/[Cl]$. Comme la concentration de chlore est elle même en large excès, on peut la considérer comme constante à 10^{-2} mol/L. On a donc :

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{10^{-4}}{K_s} \right) \quad \ln(K_s) = \ln(10^{-4}) - \frac{F\Delta E}{RT} \quad (6)$$

On trace K_s en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $-\Delta_r H^0/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r S^0/R$.

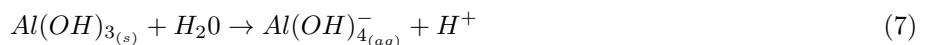
Comme la dissolution est endothermique ($\Delta_r H^0$ positif), la solubilité augmente avec la température. En général, les solides se dissolvent mieux à haute température, et les gaz à basse température. Bien sur il y a des exceptions, comme le calcaire (en vrai c'est assez compliqué : à basse température le CO₂ se dissout mieux dans l'eau, ce qui déplace l'équilibre de dissolution du calcaire, relire des infos sur le sujet avant passage).

2.2 Réactions Multiples

Dans certains cas, une espèce peut être dissoute par plusieurs réactions. On peut alors donner un produit de solubilité K_s pour chacune d'entre elles, mais la solubilité dépend, elle, de toute les réactions.

Expérience : Influence du pH sur l'existence du précipité $Al(OH)_{3(s)}$

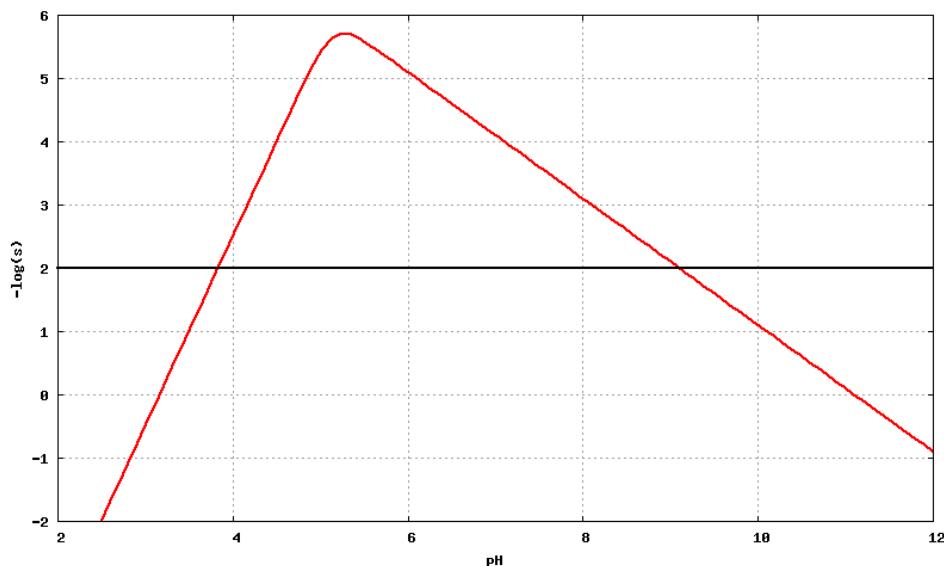
Deux réaction peuvent dissoudre le solide $Al(OH)_{3(s)}$:



Les constantes d'équilibre de ces réactions sont, respectivement, $10^{-11.1}$ et $10^{3.83}$

Comme les réactions sont acido-basique, on peut donner la solubilité molaire en fonction du pH :

$$s = 10^{3(3.83-pH)} + 10^{-11.1+pH} \quad (9)$$



2.3 Solvant

2.4 Ion commun

La solubilité change si un des ions est déjà présent en solution.

Par exemple, la solubilité du sel de table est moins forte dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau distillée : la présence à l'état initial d'ion chlorure fait que la constante d'équilibre K_s est atteinte plus rapidement.

Conclusion

On a vu aujourd'hui que mettre un réactif en solution n'est pas forcément une chose triviale. Lors d'une synthèse, il faut vérifier si nos réactifs resteront soluble en fonction des variations de pH, de température ou des concentrations des autres espèces.

Annexe : expérience chlorure d'argent

3.2 Description et interprétation de quelques expériences

75

3.2.5 Détermination de l'enthalpie et de l'entropie standard associées à la dissolution du chlorure d'argent

Durée de l'expérience : < 30'

Réactifs :

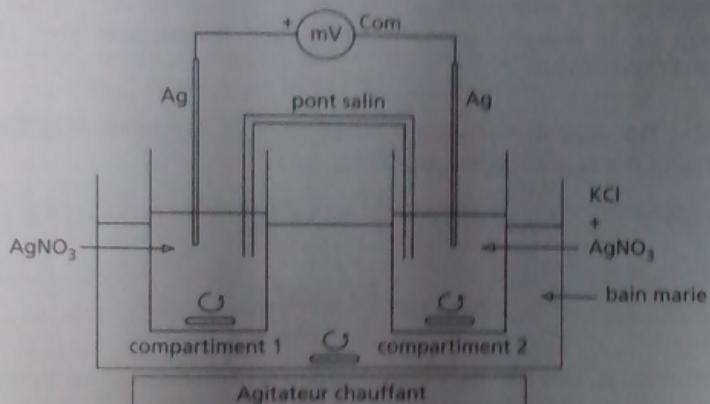
- chlorure de potassium (KCl) à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- nitrate d'argent (AgNO_3) à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- NH_4NO_3 ou KNO_3 en solution saturée pour le pont salin

Matériel :

- 1 millivoltmètre, 2 électrodes ou fils d'argent
- 2 thermomètres, 1 agitateur chauffant
- 1 cristallisoir, 2 bêchers de 100 mL

Mode opératoire :

Réaliser le montage ci-dessous en introduisant environ 50 mL de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le compartiment 1 et environ 50 mL de chlorure de potassium $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ + quelques gouttes de nitrate d'argent dans le compartiment 2.



Placer un thermomètre dans chaque bêcher. Mettre le chauffage et l'agitation en route. Au fur et à mesure de l'élévation de température, relever simultanément la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent et la température dans les compartiments 1 et 2 (en vérifiant qu'elle est à peu près la même dans les deux compartiments et en notant la valeur moyenne). Prendre des valeurs jusqu'à 60 °C environ.

Remarques concernant l'expérience

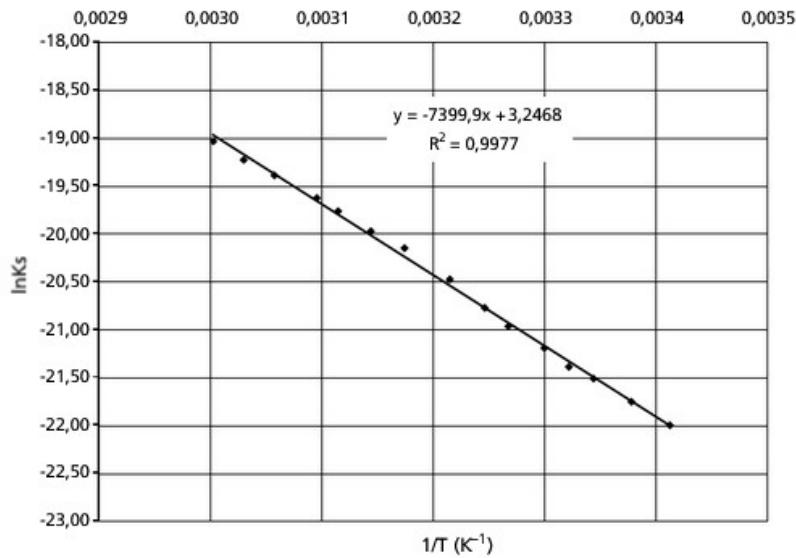
- Le pont salin employé ne doit pas contenir d'ions chlorure. Il peut être typiquement constitué d'une bande de papier filtre imbibé d'une solution saturée de nitrate de potassium ou d'ammonium ou d'un pont ionique gélifié prêt à l'emploi.



3.2 Description et interprétation de quelques expériences

77

Ces résultats conduisent à la courbe $\ln K_s = f(1/T)$ donnée ci-dessous :



De ces résultats, on tire :

$$\Delta_f H^\circ_{\text{exp}} = 7400 \times 8,314 = 61,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\circ_{\text{exp}} = 3,25 \times 8,314 = 27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Discussion

Ces résultats expérimentaux peuvent être comparés aux valeurs théoriques calculées d'après les données (Handbook) des enthalpies standard de formation et entropies molaires à 298 K :

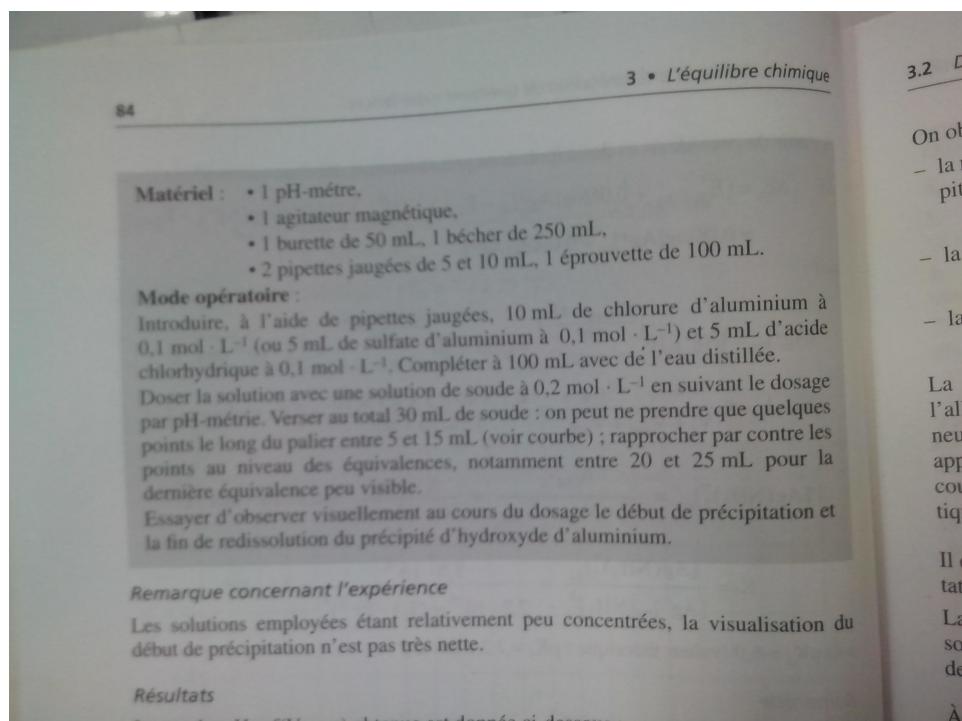
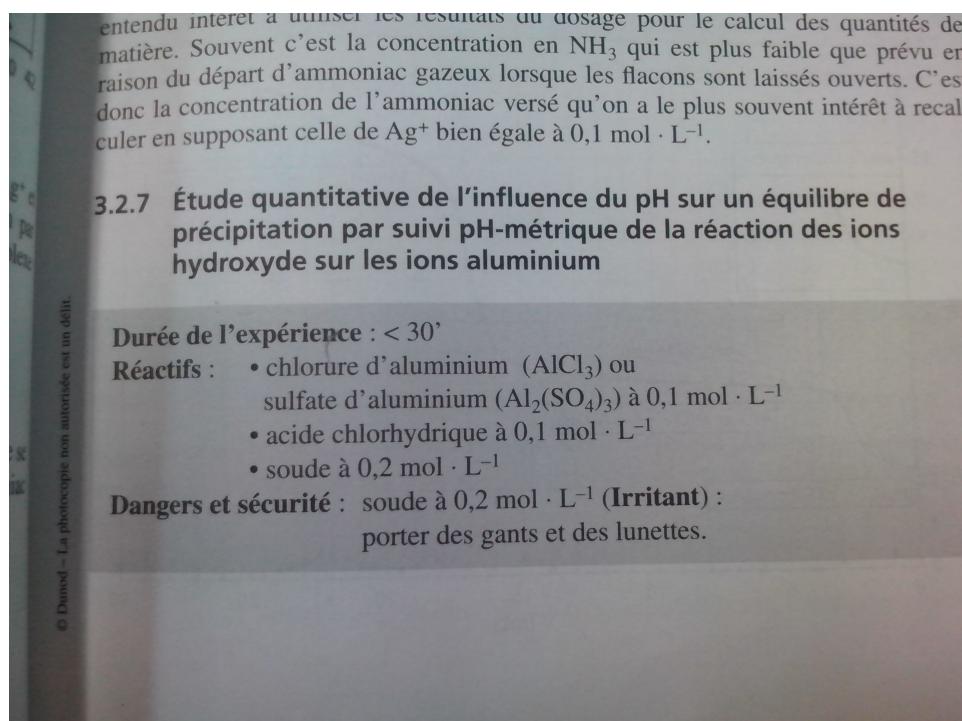
	$\text{AgCl}_{\text{crist}}$	Ag^+_{aq}	Cl^-_{aq}
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-125,4	105,3	-166,8
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})$	96,1	72,6	56,4

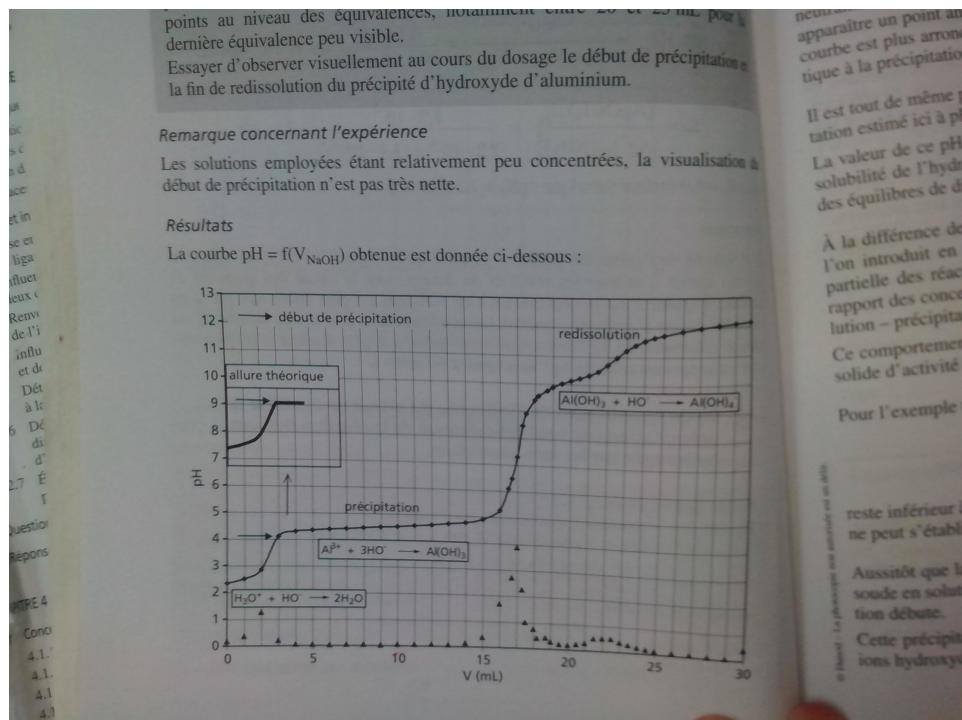
On en déduit :

$$\Delta_f H^\circ_{\text{théo}} = \Delta_f H^\circ(\text{Ag}^+_{\text{aq}}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) - \Delta_f H^\circ(\text{AgCl}_{\text{crist}}) = 63,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\circ_{\text{théo}} = S^\circ(\text{Ag}^+_{\text{aq}}) + S^\circ(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) - S^\circ(\text{AgCl}_{\text{crist}}) = 32,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Annexe : expérience aluminium





3.2 Description et interprétation de quelques expériences

85

On observe successivement :

- la neutralisation de l'acide fort, dont le saut équivalent est interrompu par la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (point marqué par une flèche sur la figure) :

 - (1) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

- la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ jusqu'au deuxième point équivalent :

 - (2) $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(s)$

- la redissolution du précipité jusqu'au troisième point équivalent :

 - (3) $\text{Al}(\text{OH})_3(s) + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$

La précipitation est en principe un phénomène « brutal » ; ainsi que le montre l'allure théorique du début de courbe (voir graphe), le saut de pH correspondant à la neutralisation de l'acide fort devrait être interrompu de façon plus nette et faire apparaître un point anguleux au moment de la précipitation. Expérimentalement, la courbe est plus arrondie en ce point pour des questions, entre autre, de retard cinétique à la précipitation.

Il est tout de même possible de relever sans trop d'erreur le pH de début de précipitation estimé ici à pH = 4,1.

La valeur de ce pH permet de calculer un ordre de grandeur correct du produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium tout en mettant en évidence la particularité des équilibres de dissolution – précipitation :

À la différence des autres équilibres en solution aqueuse qui s'établissent dès que l'ion hydroxyde réagit avec un acide, soit les produits (avec transformation

La valeur de ce rapport est inférieure au produit de la constante correct du produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium tout en mettant en évidence la particularité des équilibres de dissolution – précipitation :

À la différence des autres équilibres en solution aqueuse qui s'établissent dès que l'on introduit en solution soit les réactifs, soit les produits (avec transformation partielle des réactifs en produits ou des produits en réactifs de telle sorte que le rapport des concentrations soit égal à la constante d'équilibre), l'équilibre de dissolution – précipitation ne peut pas toujours s'établir (on parle de rupture d'équilibre). Ce comportement est lié au fait qu'à gauche de l'équilibre apparaît uniquement un solide d'activité égale à 1.

Pour l'exemple traité ici, tant que le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{[\text{Al}^{3+}]_i [\text{HO}^-]^3}{a_{\text{Al}(\text{OH})_3(s)}} = [\text{Al}^{3+}]_i [\text{HO}^-]^3$$

reste inférieur à la constante K_s de l'équilibre $\text{Al}(\text{OH})_3(s) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$, l'équilibre ne peut s'établir et il n'y a pas de précipitation.

Aussitôt que la concentration en ion hydroxyde (qui augmente du fait de l'ajout de soude en solution) est suffisante pour que $Q = K_s$, l'équilibre s'établit et la précipitation débute.

Cette précipitation étant observée pour $\text{pH} = 4,1$, on en déduit la concentration en ions hydroxyde pour laquelle $\text{Al}(\text{OH})_3$ commence à se former :

$$[\text{HO}^-] = 10^{(4,1-14)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

© Dunod - La photocopie non autorisée est un délit.

À ce pH, le volume de soude versé est de 3 mL et la concentration en ion aluminium est donnée par :

$$[\text{Al}^{3+}]_i = \frac{n_{(\text{Al}^{3+})_i}}{V_T} = \frac{C_{\text{Al}^{3+}} V_{\text{Al}^{3+}}}{V_i + V_{\text{HO}^-}}$$

ce qui permet de calculer le K_s selon :

$$[\text{Al}^{3+}]_i [\text{HO}^-]^3 = \left(\frac{0,1 \times 10}{100 + 3} \right) \times (10^{(4,1-14)})^3 = 1,94 \cdot 10^{-32}$$

soit encore $\text{pK}_s = 31,7$ (valeur théorique 32,5 à 25 °C)

Étant donné que le premier saut de pH est interrompu par la précipitation, il n'est pas possible de déterminer avec précision le premier volume équivalent résultant de la neutralisation (1) de l'acide fort.

Pour des raisons^{ref (5)} qui ne seront pas détaillées ici, le second volume équivalent ne correspond pas non plus tout à fait à la valeur attendue pour la réaction de précipitation (2). On peut vérifier la stoechiométrie de la réaction puisque entre V_{E1} et V_{E2} on a bien :

$$n_{(\text{HO}^-)_{\text{versé}}} \approx 3n_{(\text{Al}^{3+})_i}$$

mais la courbe obtenue ne permet pas de doser les ions aluminium avec précision. La détermination du volume équivalent au niveau du troisième saut est également peu précise du fait de la faible hauteur du saut. Il est néanmoins encore possible de vérifier qualitativement la stoechiométrie de la réaction (2) entre V_{E1} et V_{E2} .

pas possible de déterminer avec précision le premier volume équivalent résultant de la neutralisation (1) de l'acide fort.

Pour des raisons^{ref(5)} qui ne seront pas détaillées ici, le second volume équivalent ne correspond pas non plus tout à fait à la valeur attendue pour la réaction de précipitation (2). On peut vérifier la stoechiométrie de la réaction puisque entre V_{E1} et V_E , on a bien :

$$n_{(\text{HO}^-)_{\text{versé}}} \approx 3n_{(\text{Al}^{3+})_i}$$

mais la courbe obtenue ne permet pas de doser les ions aluminium avec précision. La détermination du volume équivalent au niveau du troisième saut est également peu précise du fait de la faible hauteur du saut. Il est néanmoins encore possible de vérifier qualitativement la stoechiométrie de la réaction (3) de redissolution puisque entre V_{E2} et V_{E3} :

$$n_{(\text{HO}^-)_{\text{versé}}} \approx n_{(\text{Al}^{3+})_i}$$

3.3 QUESTIONS AUTOUR DES EXPÉRIENCES

Expérience 3.1 : Mise en évidence expérimentale de la notion d'équilibre

1. Qu'est-ce qu'un état d'équilibre chimique ? Comment le définit-on en thermodynamique ?
2. À partir d'un graphe $G = f(\xi)$, montrer que l'évolution peut avoir lieu vers les produits ou des produits vers les réactifs.
3. Représenter le critère d'équilibre chimique.