

Solubilité

18 juin 2021

Document en construction. Leçon de niveau prépa. On prendra la classe de MPSI.

Prérequis. Notion d'équilibre chimique, solvants, liaison chimique.

Manip support. Solution saturée de carbonate de calcium et de nitrate de potassium : évolution de la solubilité avec la température.

Mesure par conductivité de la constante d'équilibre de dissolution dans l'eau du sulfate de calcium.

Notions à développer. Constante de l'équation de dissolution. Produit de solubilité K_s . Solubilité et condition de précipitation. Domaine d'existence. Facteurs influençant la solubilité. Diagramme des pKs pour les réactions prépondérantes. Précipitations sélectives.

1 Introduction

Nous avons tous constaté que lorsqu'on met du sucre dans un café ou du sel dans l'eau, le solide "disparaît" (pas au sens où il a réellement disparu, mais au moins on ne le voit plus à l'œil nu). On observe également que le solvant n'est parfois pas capable de « faire disparaître » le solide (quand celui-ci est en grande quantité dans le solvant). Quelle est l'origine de ce phénomène, ce phénomène a-t-il des limites ? Pouvons-nous le contrôler ?

2 Origines de la solubilité

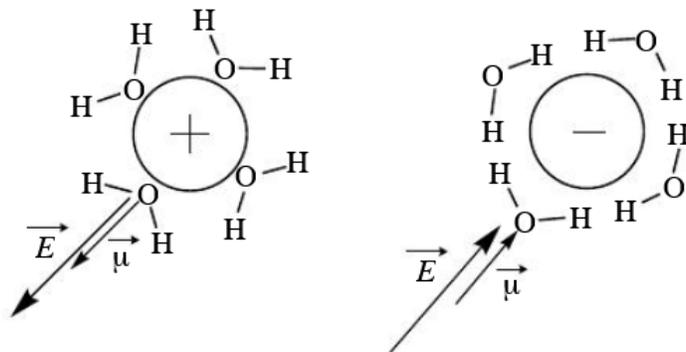
Lorsqu'on plonge un solide dans un solvant, les molécules aux environs du solvant peuvent interagir avec celui-ci. Présenter le mécanisme de dissolution.

2.1 Mécanisme de dissolution

Voir Fosset MPSI.

Par exemple, dans l'eau (solvant polaire protogène), on peut dissoudre des composés présentant des liaisons partiellement ioniques (par exemple l'acide chlorhydrique), et ce mécanisme prend plusieurs étapes :

- Ionisation (création d'une paire d'ions)
- Dissociation (séparation de la paire d'ions)
- Solvatation (créations d'interactions stabilisantes entre les molécules solubilisées et les molécules d'eau)



Tiré de textitChimie MPSI Tout-en-un, voir la bibliographie.

Suivant le caractère polaire ou apolaire du solvant, du soluté... Ces interactions sont plus ou moins stabilisantes, l'étape d'ionisation peut ou pas se faire.

2.2 Constante de solubilité

Ce processus est équilibré, il est caractérisé par une constante d'équilibre que l'on nomme constante de solubilité ou produit de solubilité. A présenter pour le sulfate de calcium.

Cet équilibre n'est pas toujours atteint si on a pas dissout assez de solide. Auquel cas tout le solide introduit est dissous et on n'a pas existence d'une phase solide : conditions d'existence du solide.

3 Mesure d'une constante de solubilité

On rappelle la loi de Kohlrausch :

La conductivité électrique d'un électrolyte est proportionnelle à sa concentration. En particulier pour une solution constituée de plusieurs ions, on a :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

avec λ la conductivité molaire ionique du soluté i ; on l'assimilera la majorité du temps (loi valable en toute rigueur pour des concentrations faibles) à la conductivité molaire ionique standard.

Mesure de la conductivité d'une solution de sulfate de calcium $CaSO_4$: voir manipulation 71 du Mesplède de chimie générale et analytique. En voici un résumé :

Calibrage : peser 0,7455g de chlorure de potassium de qualité analytique et le dissoudre dans 1L d'eau permutée : la conductivité à 25°C vaut alors 1413 μS . Indiquer cette valeur au conductimètre.

Préparer la solution saturée de sulfate de calcium. Il faut agiter au moins 30 minutes. Laisser décanter le solide et mesurer la conductance de la solution. Utiliser le conductimètre pour en mesurer la conductance. Déduire la constante de solubilité à partir des conductivités molaires standard.

Expression de la *solubilité* : on définit la solubilité d'une espèce dans une solution comme la quantité de matière maximale dans 1L de solution finale.

Données : $\lambda_{Ca^{2+}}^\circ = 11,894 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{SO_4^{2-}}^\circ = 16,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; et $1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} = 10 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{L.mol}^{-1}$. Solubilité du sulfate de calcium dans l'eau : 2,1g/L.

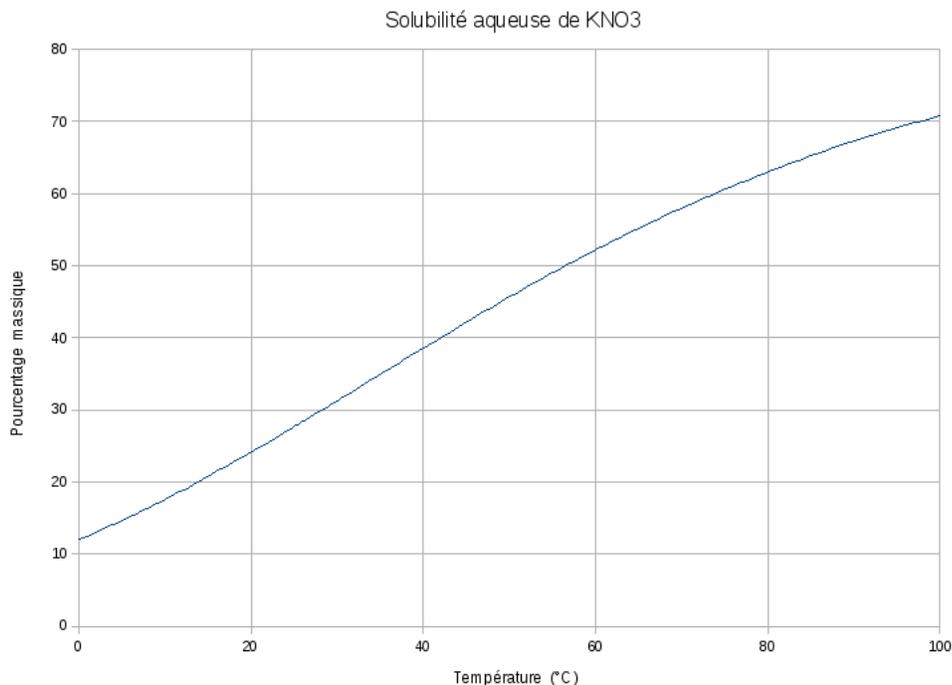
4 Paramètres influençant la solubilité

4.1 Le solvant et le soluté

NaCl dans l'eau > NaCl dans le cyclohexane. Diode dans l'eau < Diode dans le cyclohexane. Relier ça au caractère polaire des solvants et aux solides utilisés (cristal ionique, molécule apolaire).

4.2 Température

Présenter la manip qualitative chlorure de calcium et nitrate de potassium. Discuter de la loi de Van't Hoff pour les constantes d'équilibre, réactions exothermiques et endothermiques. A relier aux techniques de purification (recristallisation). Courbes représentant la solubilité avec la température.



Voir aussi le script Python avec loi de Van't Hoff.

4.3 Le pH

Changement du pH d'une solution d'acide benzoïque, ou acidification du carbonate de calcium : $CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$ Ceci explique une méthode de traitement des canalisations pour enlever le calcaire.

L'acidification de la solution d'acide benzoïque a pour effet de reprotoner celui-ci ; sa forme protonée (acide) est moins soluble que la forme déprotonée car celle-ci présente une charge qui lui permet de bien se dissoudre dans un solvant polaire. Cette technique est utilisée pour faire précipiter certaines espèces en solution (par exemple l'acide benzoïque lors de sa synthèse, on peut ensuite procéder par filtration pour l'isoler).

4.4 Effet d'ion commun

Ajouter dans 2mL du surnageant d'une solution saturée de chlorure de sodium, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Il apparaît un précipité blanc de chlorure de sodium.

Conclusion

Les équilibres de solubilité font partie des équilibres importants à connaître, dans la mesure où ils peuvent imposer la concentration maximale d'une espèce en solution. Ils peuvent aussi être exploités à des fins de séparation : en faisant retourner une espèce à l'état solide il devient possible de l'éliminer par filtration.

Bibliographie

https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon.chimie/LC28_solubilite/LC28_Solubilit%C3%A9.pdf

Fosset, B. *et al.* (2017). *Chimie MPSI Tout-en-un*. Dunod, collection J'intègre.