

LC 27 - Solubilité

Bibliographie :

[1] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un MPSI-PTSI. Dunod, 2016.

[2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PC-PC*. Dunod, 2014.

[3] Bruno FOSSET et al. Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006.

[4] Jean-François Le MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. La chimie expérimentale. Chimie générale. Dunod, 2004.

[5] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. 100 manipulations de chimie générale et analytique. Bréal, 2004.

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

[7] précipitation des métaux. URL : <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus - elementaires - du - genie - physico - chimique - en - traitement - de - l - eau/precipitations-chimiques/precipitation-des-metaux>.

[8] autres précipitations (cas des anions). URL : <https://www.suezwaterhandbook.fr/eaueet - generalites / processus - elementaires - du - genie - physico - chimique - en - traitement-de-l-eau/precipitations-chimiques/autres-precipitations-casdes-anions>.

Bibliographie Bis (au cas où...)

[9] Jean BOTTIN et Jean-Claude MALLET. Cours de chimie Tome 1. Dunod, 1988.

[10] Andy BURROWS et al. Chimie 3. de boeck, 2012.

[11] Pierre GRÉCIAS et Stéphane RÉDOGLIA. Compétences prépas - Chimie MPSI-PTSI. Tec & Doc, 2013.

Programme MPSI

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réactions acido-basiques <ul style="list-style-type: none"> - constante d'acidité ; - diagramme de prédominance ; - exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac. 	<p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.</p> <p>Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).</p> <p>Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.</p>
Réactions de dissolution ou de précipitation <ul style="list-style-type: none"> - constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ; - solubilité et condition de précipitation ; - domaine d'existence ; - facteurs influençant la solubilité. 	<p>Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide.</p> <p>Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable.</p> <p>Pratiquer une démarche expérimentale illustrant les transformations en solutions aqueuses.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents autour du traitement d'effluents, dégager par exemple les méthodes de détection d'espèces (méthodes physiques ou chimiques), d'évaluation des concentrations, ou les procédés et transformations mis en jeu pour la séparation des espèces et la dépollution.</p>

Niveau : CPGE

Prérequis : Constante d'équilibre, Réaction acide/base, Titrage

À aborder dans la leçon :

- Il faut définir la solubilité, K_s : constante thermodynamique associée à un équilibre de précipitation, et présenter les diagrammes d'existence/prédominance.
- Il faut présenter les facteurs influençant sur la solubilité : température, effet d'ions communs, pH.

Il n'est pas obligatoire d'aborder tous les effets en détails : cette leçon est longue à présenter (beaucoup de concepts et d'expériences). Il est possible d'aborder en détail que 2 effets sur 3 et de mentionner l'autre (voir un seul effet en détail et de présenter qualitativement les 2 autres), si vous n'avez pas le temps de tout présenter (ça dépend de votre vitesse de présentation et du nombre d'expériences que vous choisirez).

À quelques exceptions près, la solubilité d'un solide augmente avec la température. La seule exception que je connais est le calcaire, où sa solubilité diminue avec la température.

- La complexation influe également sur la solubilité, mais elle n'est pas au programme MPSI.
- Le tartre dont on parle régulièrement (canalisation, douche, bouilloire...) est constitué de CaCO_3 , par extension on utilise le mot tarte pour d'autre solide à base de calcium : oxalate de calcium, phosphate de calcium...
- Il existe deux autres formes pour le carbonate de calcium : la vaterite et un hexahydrate, forme intermédiaire peu stable qui évolue vers la calcite.
- CaO est la chaux vive (produite en chauffant du CaCO_3 à 800°C) qui fait l'objet d'une très grande industrie, la deuxième après le raffinage du pétrole en termes de quantités et de tonnes de CO_2 produites, soit 800 kg de Gaz à Effet de Serre (GES) pour une tonne de ciment, représentant 5 % des émissions de GES au niveau mondial
- La constitution des coquilles dépend des espèces : elle peut être constituée uniquement d'aragonite (amande de mer), uniquement de calcite (coquille st Jacques) ou des deux (moules).
- Nacre : cristaux d'aragonite lié par la cochyoline (protéine).
- Calcite : maille rhomboédrique, Une espèce de HC complexe (les angles ne font pas 90°)
- Aragonite orthorhombique : angle droit.
- Il existe deux types de coraux : exosquelette dur (en calcaire) et mou (protéinique).
- Les coraux pourraient vivre jusqu'à plusieurs milliers d'années et font partis des plus vieux animaux apparus il y a environ 500 millions d'années.
- L'exosquelette des coraux durs sont en aragonite seulement ! Il a été montré qu'avant ils pouvaient être en partie en calcite car le rapport Mg/Ca dans l'eau était plus faible et le Mg est trop gros pour être dans une maille de calcite.
- L'aragonite se dissout plus facilement que la calcite, les coraux sont donc particulièrement sensibles à la dissolution.

Introduction

Expérience : Dissolution de NaCl dans l'eau

<https://www.youtube.com/watch?v=J8hJF7ivJ2c>

Lorsque l'on met du sel dans l'eau, on voit peu à peu le solide disparaître. **Ce solide n'a pas pour autant disparu : on dit qu'il est solubilisé.**

Cependant, lorsque l'on continue à ajouter du solide, au bout d'un moment celui-ci cesse de se solubiliser : **on observe alors un précipité dans la solution.** On dit que la solution est saturée.

Rq : On peut penser qu'il reste des cristaux de sel pour des raisons de cinétique. Pour montrer que ce n'est pas le cas, préparer un tube à essai témoin en début de préparation.

Ceci nous amène à définir la solubilité du chlorure de sodium NaCl(s) dans l'eau : quantité de matière maximale de NaCl(s) que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau. mol/L.

Rq : Lorsque les concentrations sont grandes, les activités ne sont plus égales aux concentrations. [9] p129

Ensuite on parle de notre fil rouge ! Aujourd'hui, on va s'intéresser non pas à la solubilité du sel de cuisine, mais à la solubilité d'un autre solide ionique : Le carbonate de calcium.

Diapo : coquilles d'animaux marins et coraux

C'est un solide que l'on trouve dans les coquilles d'animaux marins et dans les coraux.

Matériau principal est $\text{CaCO}_3(\text{s})$ (=carbonate de calcium), que l'on va étudier dans cette leçon. Il peut exister sous plusieurs formes cristallines (aragonite, calcite).

Ce sont des solides dans l'eau, donc processus de dissolution !! **On va s'intéresser à la dissolution du carbonate de calcium dans l'eau.**

Des infos sur les polymorphes :

<https://gouffre-esparros.fr/differences-aragonite-calcite/>

Les **trimorphes** de CaCO_3 : calcite rhomboédrique, aragonite orthorhombique et vatérite hexagonale

Le **polymorphisme** résulte d'un arrangement différent des mêmes atomes (composition chimique identique, mais conditions de cristallisation différentes), il en résulte que le même composé chimique a une structure différente...

L'aragonite est le polymorphe stable à haute température et haute pression du carbonate de calcium, de formule CaCO_3 ; le polymorphe stable en conditions ambiantes est la calcite. En conditions ambiantes, l'aragonite se transforme très lentement en calcite (en plusieurs dizaines voire centaines de millions d'années).

L'aragonite est un minéral composé de carbonate de calcium CaCO_3 (avec des traces de Sr, Pb et Zn), c'est donc un polymorphe de la calcite et de la vatérite

I. Équilibre de solubilité

Si on reprend l'expérience introductive où on a solubilisé de sel dans d'eau : on constate l'existence d'un équilibre à la fin de l'expérience : on peut observer un mélange entre un solide et les espèces en solution.

Définition **équilibre hétérogène** : **c'est un équilibre chimique faisant intervenir plusieurs phases distinctes**. Ici en fin d'expérience, on a un équilibre hétérogène entre le solide ionique et les ions constitutifs de ce solide en solution. On parle de précipité pour décrire le solide lors de cet équilibre.

I.1 Constante d'équilibre

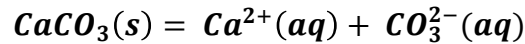
[1] p467, et [10] p749

Attention, on parle de produit de solubilité, lorsque l'équilibre de solubilité traduit le assge en solution des ions présent dans le **solide ionique, selon DUNOD. SCHOTT ne dit pas la même chose ..**

On associe à cet équilibre une constante d'équilibre, notée K_s , et appelé **produit de solubilité**.

(Attention : c'est une constante d'équilibre, elle est fixée pour une température donnée)

On introduit cette grandeur avec la réaction de dissolution du calcaire CaCO_3 des coquilles d'animaux marins (ou de coraux). Le carbonate de calcium solide est en équilibre avec les ions ...



À l'équilibre, on a :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{CO}_3^{2-}]_{eq}}{(C^\circ)^2}$$

Dans toute la suite on prend $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$, on arrête de l'écrire. Concentration standard

Attention, insister sur le fait que ceci est valable que si le solide est effectivement présent :

Lorsque le solide $\text{CaCO}_3(s)$ est présent, un équilibre est réalisé entre le solide et les ions en solution.

Valeurs : $K_s = 3,35 \cdot 10^{-9}$ pour la forme calcite ; $K_s = 4,82 \cdot 10^{-9}$ pour la forme aragonite, à 298K.

CaCO_3 : $pK_s = 8,3$ (DUNOD, c'est ce qu'on prend par la suite)

Rq : c'est la forme aragonite qui compose les coraux étant donné les conditions de pression.

Pour plus de commodité, on utilise une échelle logarithmique pour la constante K_s . On définit : $pK_s = -\log(K_s)$.

Diapo : exemple d'équilibre de NaCl et de l'acide benzoïque PhCOOH et leur K_s associés. (On montre ainsi le cas d'un solide ionique et d'un solide moléculaire).

L'acide benzoïque solide est en équilibre avec une forme moléculaire solvatée.

Rq : K_s n'est pas le même, ce qui veut dire que l'équilibre de solubilité varie d'un composé chimique à un autre.

Transition : Grosse différence avec d'autres équilibres vus précédemment (acide base par exemple) : l'équilibre n'a pas tout le temps lieu, il a lieu que si le solide est effectivement présent. On arrive donc à une condition d'existence du solide (et non de prédominance).
Comment définir une condition d'existence du solide ?

I.2. Condition d'existence

[1]p469

OU PC/PC * p.873

On a bien vu qu'en ajoutant NaCl dans l'eau, au départ il y avait dissolution intégrale = pas d'équilibre. Il existe un critère permettant de savoir si le solide est présent ou non en solution aqueuse.

On introduit un outils mathématique, le quotient réactionnel associé à la réaction de solubilisation.

Le quotient de réaction (noté Q) prend une forme mathématique analogue à celle de la constante d'équilibre de l'équilibre de solubilisation mais fait intervenir les concentrations dans les conditions de calcul du quotient de réaction Q.

Ainsi, le quotient réactionnel s'écrit

$$Q_r = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

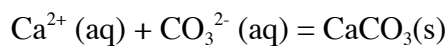
Rq : Cette écriture ne présage en rien de l'existence ou non du précipité AgCl(s) mais elle conduit à énoncer un critère permettant de conclure.

➤ Si $Q_r < K_s$, Aucune existence de solide n'est constatée \Rightarrow équilibre non réalisé.
C'est le cas lorsque l'on a ajouté le sel, et qu'il s'est complètement dissous.

➤ $Q_r = K_s$ on est à l'équilibre, la solution est saturée.

➤ $Q_r > K_s$ on a précipitation, et donc diminution de Q jusqu'à atteindre l'équilibre.

Ca on peut le comprendre plus facilement, si on fait la démarche inverse, plutôt que de dissoudre un solide. On va introduire les espèces ioniques en solution. Se forme alors le solide, on parle de précipité selon :



$$K^\circ = 1/K_s$$

$$Q_r = 1/[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$Q_r < K^\circ$: évolution dans le sens direct = précipitation $Q_r > K_s$

Rq : En précipitation, parler de diagramme de prédominance n'a pas de sens car solide et espèces en solution n'appartiennent pas à une seule et même phase.

Rq : Cela illustre la loi de Le Chatellier, quand on perturbe le système celui-ci retourne à l'équilibre.

On peut poursuivre en raisonnant sur la précipitation et tracer un diagramme d'existence :

On imagine une solution contenant des ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et on va ajouter une solution contenant des ions $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. Uniquement $[\text{CO}_3^{2-}]$ varie (théoriquement non ... mais on va supposer que la concentration est très concentrée, qu'il n'y a pas variation de volume). On peut donc selon la concentration en CO_3^{2-} , $p\text{CO}_3$, tracer un diagramme indiquant l'existence ou non de solide.

Construction du diagramme :

Initialement j'ai pas de $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ on est donc à $p\text{I}$ infini, à droite de l'axe. Il n'y a pas de solide puisque le quotient réactionnel est nul ... On ajoute CO_3^{2-} , $p\text{CO}_3$ diminue mais on est toujours à $Q_r < K_s$ donc pas de précipité !

Quand on arrive à $Q_r = [\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}] = K_s$ alors il y a équilibre hétérogène, formation du précipité ! A ce moment-ci $p\text{CO}_3 = pK_s + \log(C_0)$ où $C_0 = [\text{Ca}^{2+}]$

$$pCO_3 = pK_s + \log(C_0)$$



Rq : Les solutions qu'on pourrait ajouter ça pourrait être $CaCl_2$ chlorure de calcium et du carbonate de sodium par exemple. Attention pq Chlorure de sodium peut se former aussi ! Ouais mais on peut mettre NaCl précipite pour des concentrations bien plus élevées !

Ce diagramme on peut le lire dans le sens de la première expérience

Transition : On constate donc que K_s n'est pas le meilleur outils pour dire si oui ou non il s'est formé du solide, puisque cela dépend de la concentration .

OU

Transition : celle-ci est mieux

On va revenir, à notre situation déclenchant, je mets le solide carbonate de calcium dans l'eau, comment quantifier la quantité de solide qui se dissout dans une solution et comment faire le lien avec la description de l'équilibre que l'on vient de faire et le nouvel outils qu'on a (K_s) ?

I.3 Solubilité d'une espèce

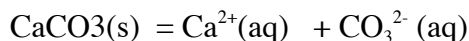
[1]p471 et [10]p750

On veut quantifier la quantité de solide que l'on peut dissoudre avant d'arriver dans le domaine d'existence : on regarde la quantité de $CaCO_3$ dissous dans la solution. Pour généraliser : c'est la solubilité.

Définition : solubilité notée s : quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant à une température donné. Elle s'exprime en mol/L ou de façon massique g/L.

Déjà donnée en intro ...

On introduit alors $CaCO_3$ dans de l'eau pure jusqu'à ce qu'on ait une solution saturée ;



Excès s s

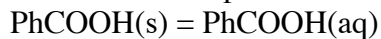
On a donc à l'équilibre $K_s = s^2$ donc $s = \sqrt{K_s} = 7,1 \cdot 10^{-5}$ mol/L en prenant $pK_s = 8,3$

Voilà donc la solubilité du carbonate de calcium (argonite). Il s'agit donc de la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1L d'eau.

Attention cette formule dépend du cristal ionique utilisé (selon le coefficient stoechiométrique) : la stœchiométrie a un impact sur la solubilité.

Remarque : il faut bien faire la différence entre solubilité qui est une grandeur mesurable qui dépend de la composition du système, et le produit de solubilité qui est une grandeur thermodynamique dépendant uniquement de la température T.

On fait le calcul pour l'acide benzoïque :



Ici $s = K_s$

On peut d'ailleurs déterminer expérimentalement cette valeur ! Plusieurs méthodes s'offrent à nous voici la démarche expérimentale :

Expérience : Détermination de s pour obtenir K_s de l'acide benzoïque.

[3]p106 LC 20

Utilisation de DOZZAQUEUX : Bêcher : $V=20\text{mL}$ acide benzoïque de concentration en acide benzoïque $0,0205\text{ mol/L}$ // Burette : $V=25\text{mL}$ et $C=10^{-1}\text{ mol/L}$

On trouve $V_{\text{eq}} = 4,1\text{ mL}$

RESULTATS SIMULATION SUR DIAPO

Passer ensuite sur excel

Expérience 2 : Détermination du K_s de l'acide benzoïque

- En préparation : dans bain thermostaté à 25°C , mettre un bêcher de 100 mL d'eau et ajouter un excès d'acide benzoïque. **Attendre 30 min minimum ??**
- En préparation : préparer la solution de soude
- En préparation : titrage de la solution saturée avec suivi pH-métrique \rightarrow noter T° avant de faire le prélèvement.
- Pour prélever la solution saturée, mettre un papier filtre plissé au bout de la pipette jaugée. Si il y a des grains qui précipitent pas grave, les remettre dans le bêcher que l'on va titrer et rajouter de l'eau pour les solubiliser.
- Devant le jury : Titrage colorimétrique avec BBT.

[3]p106

Incertitude, en notant ($[\text{OH}^-] = C_0$) :

$$\Delta K_s = K_s \sqrt{\left(\frac{\Delta C_0}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}$$

On compare à $K_s=0,0205$ à 25°C (Peu soluble, c'est bien en accord avec la théorie, le groupe benzène ..)

On a déterminé la constante de solubilité de l'acide benzoïque en réalisant un titrage pH-métrique.

Transition : Comment influencer sur la solubilité ? Elle est contrôlée par K_s (qui ne dépend que de T), mais peut dépendre aussi des espèces en solution. Voyons quelques exemples (non exhaustifs).

II. Facteurs d'influence

II.1. La température

Rq : dans les programmes, la thermochimie est vue après la solubilité ! On ne peut donc pas utiliser la loi de Van't Hoff (à savoir redémontrer à partir de l'approximation d'Ellingham). En revanche on peut faire une approche qualitative.

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Rq : il semble que la solubilité des gaz ne soit pas au programme. On n'en parle donc pas ici mais on le garde pour les questions.

Les coraux et les coquillages font partie des espèces particulièrement sensibles au dérèglement climatique. Nous allons voir que cela est particulièrement lié à la solubilité du carbonate de sodium.

Comme on l'a dit : K dépend uniquement de T. Voyons donc un exemple.

Expérience : la pluie d'or [4] p229

Bien montrer la disparition du plomb. Après on laisse reposer et on montre la pluie à la fin de la partie. C'est bien réversible. Si on chauffe trop, elle peut prendre du temps à redescendre, on peut faire une trempe avec de l'eau glacé pour aider !

<https://www.youtube.com/watch?v=JpZG81v2SfA> à 1minute 42s

Au tableau : $\text{PbI}_2(\text{s}) = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$

$$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{K_s/4}$$

On observe expérimentalement que la solubilité augmente avec la température ! Et cela ça provient du fait que K_s augmente avec la température (comme on le comprend via la formule). En influençant l'équilibre, on modifie la solubilité.

Conclusion exp = Modification de la température = modification de l'équilibre ! Dire qu'ensuite c'est pas toujours dans le même sens ...

Or K n'augmente pas toujours avec la chaleur, seulement pour les réactions qui ont besoin d'un apport d'énergie (dissolution généralement ont besoin d'énergie, en TP souvent on chauffe pour dissoudre SAUF CALCAIRE ET DIOXYDE DE CARBONE cf Schott p.433)

Une réaction qui au contraire dégage de la chaleur (exothermique) n'a pas besoin qu'on lui apporte de la chaleur. C'est le cas de la réaction de dissolution du carbonate de calcium.

Pour le carbonate de calcium la solubilité diminue avec T. La réaction dégage donc de la chaleur (ne pas parler de réaction exothermique, le mot n'apparaît pas dans les pgms de sup)

Une augmentation de la température semble donc être favorable au développement du corail. Cependant l'augmentation de la température des océans est due aux émissions de CO_2 et ces émissions de CO_2 , on sait qu'elles ont pour conséquence d'acidifier les océans.

Or lorsque l'une (au moins) des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de solubilité manifestes des propriétés acido-basiques, la solubilité est sensible au pH.

Rq : 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 énorme danger pour les coraux. Entre cet effet et les conséquences de l'acidification, on prévoit une diminution de 99 % des récifs coralliens d'ici 2050...

II.2. Le pH

[1]p480 ; [10]p742

<http://www.otmed.fr/ressources-pedagogiques-mer-et-bassin-mediterraneen/acidification-des-oceans-par-le-co2-experience>

DIAPO : Solubilité de CaCO_3 en fonction du pH.

Les ions carbonates ont des propriétés acido-basique, c'est une espèce basique du couple hydrogénocarbonate [bicarbonate]/carbonate et l'ion hydrogénocarbonate est lui même acide du couple acide carbonique/ hydrogénocarbonate.

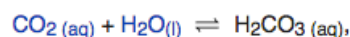
Présenter DIAPO avec les différentes constantes d'équilibre

Rq:

Loi de Henry : « À température constante et à saturation, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. »

Rq :

L'**acide carbonique** est un composé chimique de formule H_2CO_3 . Il s'agit d'un **acide faible** dont les **bases conjuguées** sont les **anions** HCO_3^- (bicarbonate) et CO_3^{2-} (carbonate). Il se forme en particulier dans l'eau par solvation du **dioxyde de carbone** :



Par conséquent, une partie des ions carbonates provenant de la dissolution du carbonate de calcium vont réagir avec des ions oxoniums (selon une réaction acido-basique) et ce, selon le pH !

DONC, l'acidification implique qu'une partie des ions CO_3^{2-} des coraux va se transformer en acide.

On comprend alors via la loi de Le chatelier (loi de modération) que l'équilibre de solubilité est perturbé et va donc évoluer dans le sens contraire à cette perturbation c'est à dire vers l'augmentation de la solubilité afin de maintenir l'équilibre.

Essayons de quantifier tout cela :

On suit le Dunod pour faire les calculs PC/PC* p.865 (CF DOSSIER AVEC LECON)

Retrouver la formule $s(h)$ où $h=[\text{H}_3\text{O}^+]$

DIAPO : Graphe de ps en fonction du pH

On note que pour les zones proches des pKa on n'a pas qu'une seule espèce qui est prédominante, la variation n'est donc pas affine.

La solubilité est minimale en $p_s=4,15$ et augmente si le pH diminue. Ceci est cohérent avec le comportement basique des ions CO_3^{2-}

L'interprétation du graphe est possible. Soit c la concentration en espèces dissoutes (ions Ca^{2+} ou espèces carbonatées CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3) pour un pH donné, si $p_c > p_s$ la solution n'est pas saturée, le solide $\text{CaCO}_3(s)$ n'existe pas. Si $p_c = p_s$, alors il y a équilibre solide/espèces dissoutes, la solution est saturée. La situation $p_c < p_s$ est impossible, le domaine est parfois hachuré. Copié /collé Dunod p.887

On comprend donc que plus le corail va évolué en milieu acide, plus il va avoir du mal à se développer car la solubilité augmente lorsque le pH diminue. Depuis l'ère industriel, le pH a diminué de 8,2 à 8,1 (On peut quantifier tout cela avec la formule du DUNOD qu'on aura trouvé plutôt (TODOOOOO)).
EXCEL !!

Transition de malade mental :

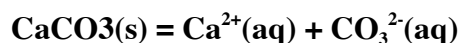
On a dit que l'acidification des océans provenait du $\text{CO}_2(g)$, il s'agit en fait de la solvation du dioxyde de carbone, $\text{CO}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{CO}_3(aq)$. On forme de l'acide carbonique, comme on vient de le voir il s'agit d'une espèce acide. Et à $\text{pH} = 8$ elle est majoritairement sous forme d'ions hydrogénocarboante mais aussi sous forme d'ions carbonates. Dans l'océan, on a donc des ions carbonates qui proviennent de la dissolution des coquillages mais aussi de l'apport via le CO_2 ! On parle d'effet d'ions communs !

Transition pour Ca^{2+} : Dans l'océan il y a 0,4269 g/L concentration en Ca^{2+} soit 0,0106 mol/L !! Influence sur la solubilité !!

II.3. Les ions communs

Agreg docteur

Au tableau écrire encore et toujours notre équilibre de solubilité :



Excès $s + c_0$ s

Le précipité étant présent, le produit de solubilité est vérifié et vaut : $K_s = s \cdot (s + c_0)$
Ainsi nécessairement s diminue avec c_0 qui augmente.

$$0 = 1 \cdot s^2 + c_0 \cdot s - K_s$$

$$\Delta = c_0^2 + 4 \cdot K_s$$

$$s = [-c_0 \pm \sqrt{\Delta}] / 2$$

On trouve : $s=4,7 \cdot 10^{-7}$ mol/L

S'il y a des ions déjà présents dans la solution alors, la solubilité va diminuer !

Bien entendu je vous parle des ions carbonates mais en réalité dans l'océan il y a aussi des ions Ca^{2+} à considérer et ce double effet d'ions communs diminuera d'autant plus la solubilité.

C'est pour cela que l'on précise la composition de la solution dans laquelle le solide est solubilisé !

Finalement on a vu plusieurs effets antagonistes sur le développement des coraux, augmentation de la température, diminue la solubilité (dépend des réactions), la diminution du pH augmente la solubilité et l'effet d'ion commun diminue la solubilité.

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 énorme danger pour les coraux. Entre cet effet et les conséquences de l'acidification, on prévoit une diminution de 99 % des récifs coralliens d'ici 2050...

Rq :

La concentration de CO_2 qui était stable avant l'ère industrielle a augmenté de 40% en un siècle. Les scénarii du GIEC (Groupe d'experts intercontinental sur l'évolution du climat) les plus optimistes prévoient que la concentration en CO_2 de l'atmosphère va presque doublée d'ici 2100...

Pour les océans, on observe que la concentration en ions calcium et carbonate diminue avec la profondeur.

Aujourd'hui, on est à sous saturation pour des profondeurs inférieures à $\sim 500 - 2500$ m en fonction de la localisation (on appelle cette profondeur l'horizon de saturation). Il pourrait atteindre la surface de l'eau d'ici à 2100 pour certaine région du globe.

Transition : *Les ions en solution peuvent donc précipiter s'ils trouvent de bons partenaires (pour former un précipité avec ceux-ci) et sont dans les bonnes conditions. Cela ouvre la voie à des applications industrielles très intéressantes : on peut séparer des ions métalliques en les faisant précipiter sélectivement, ce qui s'utilise par exemple pour le traitement des eaux usées.*

III. Application : traitement des eaux usées

Rq : On peut utiliser cette partie en ouverture dans la conclusion si on n'a pas le temps de la traiter.

[7] et [8]

Diapo : traitement des eaux usées

Si on veut rattacher cette partie à notre fil rouge (=la solubilité des coquilles des coquillages de fond marin), on peut dire que l'on ne veut pas polluer l'océan et on veut de l'eau potable, donc il faut assainir l'eau.

L'eau contient des produits indésirables : Ca^{2+} et Mg^{2+} qui forment le tartre, et des ions métalliques comme Pb^{2+} et Zn^{2+} .

L'idée : on fait une réaction qui donne à partir de ces ions une espèce très peu soluble.

- On élimine les métaux par précipitation en modifiant le pH.
Exemple : $Pb^{2+}(aq) + 2HO^{-}(aq) = Pb(OH)_2(s)$
- On élimine des sulfates en ajoutant de la chaux (CaO, fournissant des ions Ca^{2+})
 $SO_4^{2-}(aq) + Ca^{2+}(aq) = CaSO_4(s)$

Rq : en réalité, $CaSO_4$ se trouve sous la forme d'un complexe $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Conclusion

Récapitulatif des points importants que doivent retenir les étudiants :

- qu'un équilibre de dissolution est défini par une constante thermodynamique K_s .
- cet équilibre est également quantifié par la solubilité s d'une espèce.
- Il existe de nombreux facteurs influençant la solubilité : la température, le pH, l'effet d'ions communs, mais également la complexation.

Ouverture 1 : application en analyse chimique : titrage par précipitation.

Méthode de Mohr : Cl^{-} inconnu on ajoute du nitrate d'argent $AgNO_3$ pour former un précipité $AgCl$

Ouverture 2 : Le fait que la température influe sur la solubilité, c'est quelque chose sur laquelle on joue beaucoup en chimie organique (recristallisation).

Ouverture 2 : Nous avons vu une application industrielle de la solubilité (assainissement des eaux) si cette application est traitée, mais il en existe d'autres. On peut par exemple citer le procédé Bayer, où le but est de séparer l'aluminium du fer dans un minerai appelé Bauxite. Pour effectuer cette séparation, on joue sur la solubilité des espèces en faisant précipiter sélectivement le fer et l'aluminium (voir références bibliographiques plus bas pour les infos sur la Bauxite, c'est dans le BUP «une vie d'aluminium»).

Pour comprendre une telle séparation, nous avons besoin de ce que l'on appelle les diagrammes de Pourbaix (diagramme E-pH), représentant le potentiel de la solution en fonction du pH. L'étude de ces diagrammes fera l'objet du prochain chapitre

