

préquis : constante d'équilibre, relation de Van't Hoff, équilibres acide-base

Intro : notion intuitive : sucre dans boisson, inverse précipitation calcaire dans canalisations / bouillottes, coquillages, coraux (dissolution ?).

exp : sel NaCl dans l'eau (soluble 360g.L⁻¹) → mettre 40-50g dans 100 ml
1) peu de sel
2) puis bcp sel.

⊕ termomètre en préparat. pour montrer pas pb de cinétique

Il existe une qte maximale que l'on peut dissoudre dans l'eau → on va voir comment ~~la calculer~~
le prédire et en déduire les paramètres d'influence.

I - Equilibre hétérogène en solution aqueuse

un équilibre est dit hétérogène s'il fait intervenir des phases distinctes.

1) Dissolution d'un solide

On définit K_s : le produit de solubilité comme la constante d'équilibre associée à une réaction de dissolution :
ex : dissolution du carbonate $CaCO_3(s) = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

$$K_s = \frac{a(Ca^{2+}) \cdot a(CO_3^{2-})}{a(CaCO_3)_s} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{C^{O2}}$$

K_s calculé = 3,35 · 10⁻⁹ (trigonale)
 K_s augmenté = 4,82 · 10⁻⁹ (orthorhombique, compte les coraux (car différent P)).

$pK_s = -\log K_s$

slide : ex NaCl, RHCOT avec K_s .

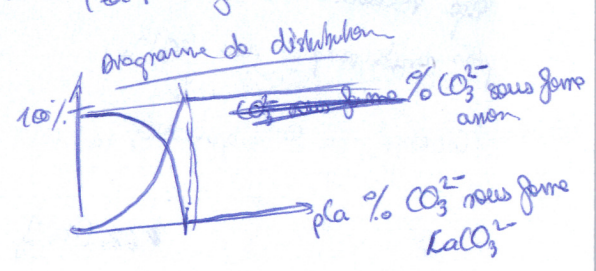
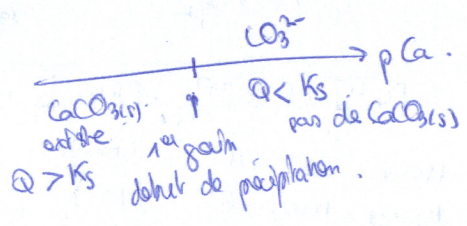
1) L'équilibre n'a lieu que si le solide est effectivement présent → il y a une condition d'existence du solide ≠ prédominance.

2) Condition d'existence du solide

Au début de l'introduction du sel, dissolution intégrale → pas d'équilibre.
 $Q_0 = [Ca^{2+}]_0 \cdot [CO_3^{2-}]_0$

- 1) On suppose que l'on introduit le sel en solution.
- 2) Si $Q_0 < K_s$, Q veut augmenter mais ne peut pas car absence de solide → pas d'équilibre, tous le solide est dissous.
- 3) Si $Q_0 = K_s$, équilibre, la solution est saturée
- 4) Si $Q_0 > K_s$, précipitation jusqu'à atteindre l'équilibre. (la R se fait dans le sens l'indiqué)

Diagramme d'existence



→ et la qte ^{max} que l'on peut dissoudre ?

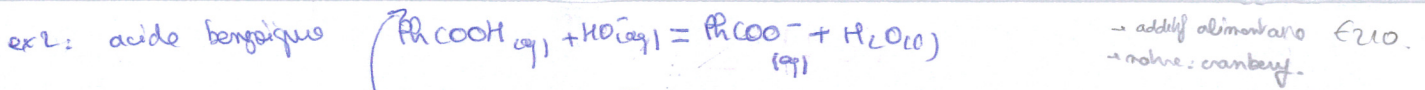
3) Solubilité d'un solide

Def : c'est la qte maximale de ^{cette} espèce qui on peut dissoudre dans 1L d'une solution donnée on la note S . → exprimée en mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹

ex : $CaCO_3(s) \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ pour 1L.

mol.L ⁻¹			
Ca		0	0
CO3		x	x
	anion.	S	S

$Q = x^2$
à l'équilibre : $K_s = s^2$ donc $s = \sqrt{K_s}$
(il faut le passer à kg pour des déb R) = ...
 $s = 5,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow n = 101 \text{ g.mol}^{-1}$
 $s = 5,84 \text{ mg.L}^{-1}$



$\rightarrow K_s = s = 10^{-15} \text{ (à } 25^\circ\text{C)}$

~~différence entre K_s : grandeur thermodynamique de T~~
~~et s : moment, dépend de la composition du système.~~

$S_{\text{tab}} = 2,9 \text{ g.L}^{-1}$
 $M = 122,1 \text{ g.mol}^{-1}$

exp: détermination des p_{eau} obtenus K_s de l'acide benzoïque à T amb.

préparer la solution saturée: ~~mettre un papier filtre placé au bout de la pipette jaugée~~ longue avec bague
filtrer avec ~~la pipette jaugée~~

titrage par colorimétrie: ~~avec le phénolphtaléine (ou BBT)~~ 5 mL de sol saturée
concentration NaOH? $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$V_{\text{eq}} \approx 12 \text{ mL}$
 $S = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{eq}}}{V_0} \approx 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

montrons en avoir pu faire conductimétriques.
existe aussi pour les gaz, on vend en TD, pression partielle intervient.

II - Paramètres influençant la solubilité

1) Influence de la Température

Loi de Van't Hoff (appel): une augmentation de T déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

$\Delta_{\text{sol}} H^\circ(\text{CaCO}_3, s) = -10,43 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$ exothermique. \Rightarrow ~~plus~~ moins soluble à chaud qu'à froid.

$\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3, s) = -1207,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{Ca}^{2+}) = -543,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_3^{2-}) = -675,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ présence dans bouillottes douches.

une réchauffement des océans va-t-il pour ça avoir un autre effet?

En général, la solubilité \uparrow avec la T (\neq calcare: cas particuliers).

exp qualitative: ~~exp~~ peu d'ion ~~à froid~~ à chaud (déjà peu d'ionique) \Rightarrow dissolution de \ominus en \ominus facile ou solubilisation.

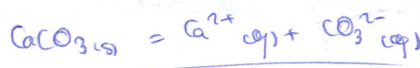
PbI₂ 1 mL
Nitrate de plomb: 1 mL \rightarrow précipité jaune des spirouettes (+ eau? 20 mL?)
 \Rightarrow cel: endothermique.

\rightarrow ppe de recristallisation (avec au lycé)

2) Influence du pH

exp solubilité de PhCOOH en fct de pH?

prés acide benzoïque vers $\text{CO}_3^{2-}(aq)$ \rightarrow complex $\text{HCO}_3^-(aq)$ $\text{CO}_3^{2-}(aq)$ et $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-(aq)$



ions		
	0	0
	s	1 $[\text{CO}_3^{2-}]_q$

$S = [\text{Ca}^{2+}]_q = [\text{CO}_3^{2-}]_q + [\text{HCO}_3^-]_q + [\text{H}_2\text{CO}_3]_q$

$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \quad (K_{a1})$

$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \quad (K_{a2})$

$[\text{CO}_3^{2-}]_q = K_{a1} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]_q}{[\text{H}^+]_q} = \frac{K_{a1} K_{a2} [\text{H}_2\text{CO}_3]_q}{[\text{H}^+]_q^2} = \frac{K_s}{s}$

$\Rightarrow S = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right) \Rightarrow s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$

exp numérique?

SA.

Bide: diag de prédominance des esp en fct du pH.

\rightarrow effet acidifiant de l'océan (CO_2 se dissout dans l'eau, présence d'acide carbonique) (CO₂ est plus soluble dans l'eau froide) $\sim 1 \text{ g.L}^{-1}$

Autres facteurs: effet d'ions communs (s'agit des difa p_{eau}) \rightarrow exos.

cel application en analyse chimique, notamment au niveau ~~de~~ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_2$ modif pH.
 $\text{S}^{2-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaS}$ après chauffage CaO .
G image peu polyphten \rightarrow perspiration sans fente d'hydrogène d'acides indissolubles