

## Influence du pH sur la solubilité

→ solubilité du carbonate de calcium (= calcaire)  $\text{CaCO}_3(s)$  en fonction du pH.

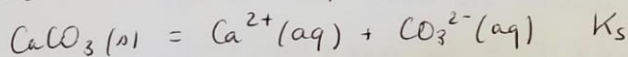
données :  $pK_s(\text{CaCO}_3(s)) = 8,3$  à  $T = 298\text{K}$   
 $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^- \quad K_{A1} = 10^{-6,4}$  à  $T = 298\text{K}$   
 $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-} \quad K_{A2} = 10^{-10,3}$

but : exprimer  $s(h)$  en précisant les domaines de pH  
rechercher les domaines affines pour les variations de  $ps = f(pH)$ .

① On considère une solution saturée en  $\text{CaCO}_3(s)$ , la totalité du solide passe en solution sous forme d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et sous forme carbonique  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

$$\Rightarrow s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

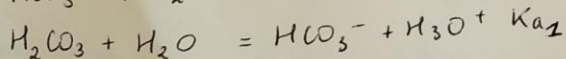
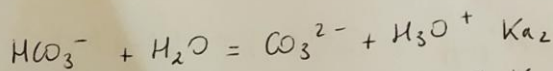
②. Équation de dissolution du précipité :



$$\text{à l'équilibre} : K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s[\text{CO}_3^{2-}].$$

$$\Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{s}$$

• on écrit  $[\text{HCO}_3^-]$  et  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  en fonction de  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $h$  et  $K_{A1}$ ,  $K_{A2}$  à partir des équations des réactions acido-basiques.



$$\text{à l'équilibre} : K_{A2} = \frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{A2}} = \frac{h K_s}{K_{A1} s}$$

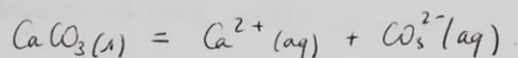
$$K_{A1} = \frac{h[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{h^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{A1} K_{A2}} = \frac{h^2 K_s}{K_{A1} K_{A2} s}$$

On réécrit la solubilité :

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

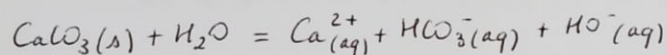
③ On simplifie le problème en envisageant 3 domaines de pH.

•  $\text{pH} > \text{p}K_{a2} + 1$  , on a l'équilibre de solubilité suivant :

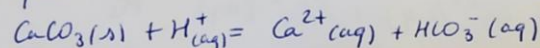


$$\text{et } s \approx [\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow \text{p} s = \frac{1}{2} \text{p} K_s = 4,15$$

•  $\text{p}K_{a1} + 1 < \text{pH} < \text{p}K_{a2} - 1$  , l'ion  $\text{HCO}_3^-$  prédomine et l'équilibre de solubilité s'écrit :



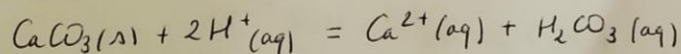
Rq : on écrit la réaction en milieu basique (fournissant des ions  $\text{HO}^-$ ) plutôt que l'écriture en milieu acide du type :



à cause de la valeur du pH compris entre 7,4 et 9,3.

$$\text{Ainsi, } s \approx [\text{HCO}_3^-] \Rightarrow \text{p} s = \frac{1}{2} \text{pH} - 1$$

•  $\text{pH} < \text{p}K_{a1} - 1$  , la forme  $\text{H}_2\text{CO}_3$  prédomine et l'équilibre de solubilité s'écrit :



Rq : on écrit la réaction en milieu acide à cause de la valeur du pH  $< 5,4$ .

$$\text{Ainsi, } s \approx [\text{H}_2\text{CO}_3] \Rightarrow \text{p} s = \text{pH} - 4,2$$



