

## COURS DE CHIMIE N°3

### EQUILIBRES CHIMIQUES – SOLUBILITE

#### I/ Equilibres chimiques

##### **A l'équilibre :**

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Omega = K = \prod a_i^{v_i}$$

Toutes les activités sont **constantes** en tout point du système.

Le système macroscopique **n'évolue plus**. Il n'échange plus d'énergie avec l'extérieur.

##### **Hors équilibre :**

$$\Omega \neq K \text{ et } a_i \neq a_i(\text{eq})$$

Le système **évolue** dans un sens prévisible.

#### 1/ Prévion du sens d'une réaction chimique

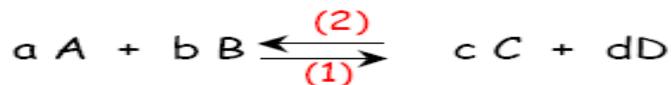
$$\Delta G = \Delta G^0_R + RT \ln \Omega$$

$$\text{A l'équilibre : } \Delta G = 0$$

$$\text{Donc } \Delta G^0_R = -RT \ln K$$

$$\text{D'où } \Delta G = RT \ln (\Omega/K)$$

Exemple :



$$\Omega = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b}$$

Quand  $\Omega$  est inférieur à  $K$ ,  $\Delta G$  est négatif et la réaction a lieu dans **le sens 1**.

Quand  $\Omega$  est égal à  $K$ ,  $\Delta G$  est nul et la réaction est **à l'équilibre** (elle n'a donc lieu dans aucun sens)

Quand  $\Omega$  est supérieur à  $K$ ,  $\Delta G$  est positif et la réaction a lieu dans **le sens 2**.

#### 2/ Connaissance des constantes d'équilibre

Une **constante d'équilibre K peut être mesurée**.

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_T$$

Cette possibilité de mesurer la constante d'équilibre  $K$  nous permet la détermination de  $\Delta G^0_T$

Une constante d'équilibre  $K$  peut également être **calculée**.

On applique alors la loi de Hess aux  $\Delta G^0_f$

$$\Delta G^0_R = \sum \Delta G^0_f (\text{Produits}) - \sum \Delta G^0_f (\text{Réactifs})$$

et on sait que  $\Delta G^0_f(\text{Corps simples}) = 0$

On prend  $\ln 10 = 2,3$  (valeur à connaître pour des raisons de rapidité le jour du concours),

$T^0 = 298K$ ,  $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$  et  $\Delta G^0_R$  en kJ.

On peut alors poser :

$$\log K = -\Delta G^0_R / 5,71 \text{ à } T^0 = 298K \text{ et } P^0 = 1 \text{ atm.}$$

La constante d'équilibre traduit « **la loi d'action de masse** ». Sa valeur **dépend de la**

## température et de la pression.

### 3/ Equilibre en phase aqueuse

Dans le cas où **tous les constituants** sont des gaz parfaits, **K ne dépend que de T.**



On peut exprimer  $K_p$  en fonction des **pressions partielles.**

$$K_p = (P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b$$

Les pressions ci-dessus sont exprimées en **atmosphère (atm)**

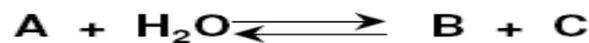
Avec  $P_i$  (pression partielle du gaz i) =  $n_i RT/V = C_i RT$

$$K_p = K_C RT^{\Delta n} \text{ avec } \Delta n = (c+d) - (a+b)$$

### 4/ Activités des phases solides et du solvant

L'activité du solvant ( $H_2O$  dans les solutions aqueuses) et des phases solides pures et non miscibles **sont égales à 1.**

Ex :



A l'équilibre avec  $H_2O$  comme solvant :

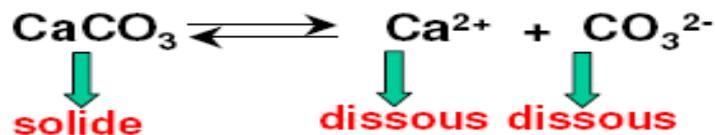
$$K = (B)(C)/(H_2O)(A)$$

$$\text{Donc } K' = K(H_2O) = (B)(C)/(A)$$

Dans une constante d'équilibre, les concentrations sont en  $\text{mol.L}^{-1}$  et les pressions en **atm.**



$$K = (H_2CO_3)/P(CO_2)$$



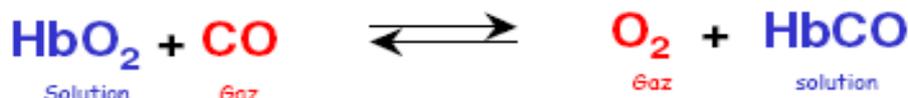
$$K = (CO_3^{2-})(Ca^{2+})$$

### 5/ Equilibre hétérogène : gaz – solution

Ex : Hémoglobine et  $O_2$  dans le sang



L'empoisonnement par le monoxyde de carbone provient du fait qu'il forme également un complexe avec l'Hémoglobine en se substituant :



$K_T = [\text{HbCO}] P_{\text{O}_2} / [\text{HbO}_2] P_{\text{CO}} = 210$  à  $T = 310\text{K}$  (soit  $37^\circ\text{C}$  : la température à l'intérieur du corps humain)

Pour que la moitié de  $\text{O}_2$  soit remplacé par  $\text{CO}$  dans le sang c'est-à-dire que  $[\text{HbCO}]/[\text{HbO}_2]$  soit égale à 1, il suffit d'une **très faible pression partielle de CO**. Il suffit que  $P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2}$  soit dans un rapport de 1/210.

## 6/ Variations de la constante d'équilibre

$K = f(T, P)$ .

Le fait que **K soit fonction de T est la loi de Van't Hoff**

### a/ Démonstration

$$\ln K = - \Delta G_R^0 / RT$$

$$d \ln K / dT = - d(\Delta G_R^0 / RT) / dT$$

$$= - 1/R \cdot d(\Delta G_R^0 / T) / dT \text{ à pression constante.}$$

$$d(\Delta G_R^0 / T) / dT = - \Delta G_R^0 / T^2 + 1/T (d\Delta G_R^0 / dT)$$

L'enthalpie libre est définie par :  $dG = -TdS_i$

Donc à pression constante on peut écrire que :

$$\mathbf{(d\Delta G / dT)_P = - \Delta S}$$

$$\text{D'où } d(\Delta G_R^0 / T) / dT = - \Delta G_R^0 / T^2 - \Delta S_R^0 / T$$

$$\text{ou encore : } d(\Delta G_R^0 / T) / dT = -(\Delta G_R^0 + T\Delta S_R^0) / T^2$$

$$\text{Soit } \mathbf{d(\Delta G_R^0 / T) / dT = - \Delta H_R^0 / T^2}$$

En insérant ceci dans l'expression de départ que l'on rappelle :

$$d \ln K / dT = -1/R \cdot d(\Delta G_R^0 / T) / dT$$

on obtient :

$$\mathbf{d \ln K / dT = \Delta H_R^0 / RT^2}$$
 à pression constante

Cette expression correspond à la loi de Van't Hoff

### b/ Application

La loi de Van't Hoff s'applique **aux gaz parfaits et aux solutions diluées** si  $\Delta H_R^0$  varie **peu** avec la température (c'est-à-dire si  $\Delta T < 20\text{K}$ )

- Réaction exothermique :  $\Delta H_R^0 < 0$

**K diminue quant T augmente** donc déplacement de l'équilibre **vers les réactifs** (donc la réaction qui tend à partir des produits pour aller vers les réactifs est favorisée)

- Réaction endothermique :  $\Delta H_R^0 > 0$

**K augmente quand T diminue** donc déplacement de l'équilibre **vers les produits**

*Remarque : Il est plus important de savoir appliquer la loi de Van't Hoff que d'en connaître la démonstration exacte. Cependant, comprendre la démonstration peut-être un avantage en vue d'une éventuelle question de cours à propos de cette loi car comprendre la démonstration permet de comprendre parfaitement la loi.*

## c/ Conclusion

Une **élévation de température** (apport de chaleur) déplace l'équilibre dans le sens **endothermique**.

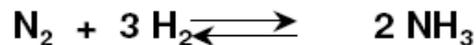
Une **diminution de température** (départ de chaleur) déplace l'équilibre dans le sens **exothermique**.

Conséquence : **le système s'oppose à la perturbation** (Loi de Le Châtelier)

## 7/ La loi de Le Châtelier s'applique à toute perturbation

### a/ Influence des variations de pression

Exemple :



Tous les constituants de cette réaction sont gazeux.

Si  $P_{\text{tot}}$  augmente alors  $V < V^\circ$  alors  $\Omega < K$  car toutes les pressions partielles sont multipliées par un même facteur  $a = V^\circ/V$  qui est supérieur à 1.

$$\Omega = a^2 K < K$$

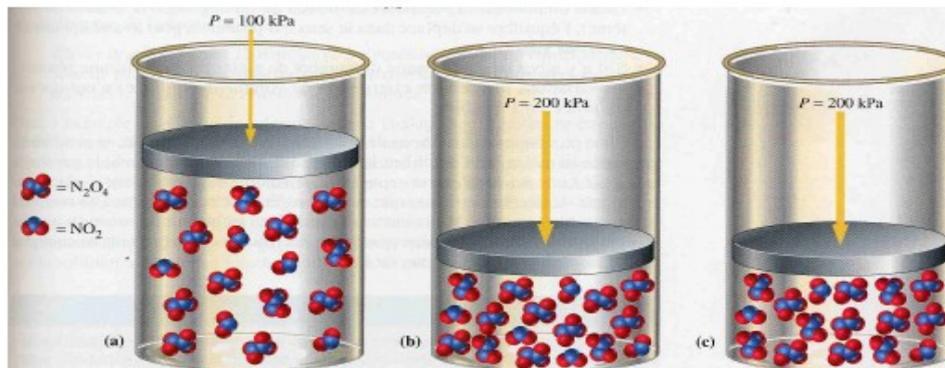
Le système évolue de façon à augmenter  $\Omega$  dans le sens de la formation de  $\text{NH}_3$ .

La réaction se produit donc avec une diminution de moles de gaz ( $\Delta n = -2$ ) qui permet une diminution de la pression

$$\Omega = (\text{PNH}_3)^2 / (\text{PH}_2)^3 (\text{PN}_2)$$

$$\text{donc } \Delta P.V = \Delta n.RT$$

**donc  $\text{PNH}_3$  augmente.**



## II/ Solubilité

### 1/ Dissolution

**Définition** : Une dissolution est un passage de molécules ou d'ions d'une phase dans une autre.

Une phase gazeuse peut ainsi (entre autre) devenir une phase liquide (c'est le cas de l'O<sub>2</sub> dans le sang).

Une phase solide peut devenir une phase liquide (cas d'un minéral dans l'eau).  
Une phase solide peut également devenir une (autre) phase solide (lors du cas d'un alliage métallique)

La dissolution définit la **solubilité** d'une phase **dans une autre phase**

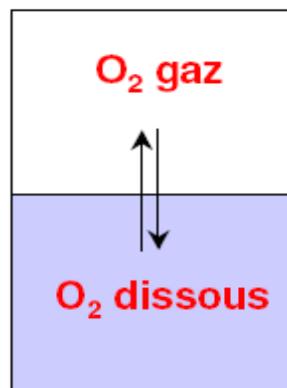
*IMPORTANT : une solubilité est toujours **relative** à une autre phase.*

*Ex : la solubilité d'un comprimé effervescent n'est pas la même dans l'eau que dans l'huile.*

La dissolution est une réaction **spontanée** ( $\Delta G < 0$ ).

La solubilité peut être **très faible** mais ne sera **JAMAIS nulle**.

## 2/ Dissolution du dioxygène dans l'eau



Quand  $\xi = 0$ ,  $\mu(\text{O}_2)_{\text{gaz}} > \mu(\text{O}_2)_{\text{dissous}}$

Quand  $\xi = \xi_{\text{eq}}$ ,  $\xi\mu(\text{O}_2)_{\text{gaz}} = \mu(\text{O}_2)_{\text{dissous}}$

A l'équilibre on a donc

$$K_H = [\text{O}_2]_{\text{dissous}} / p\text{O}_2$$

avec  $[\text{O}_2]$  en mole/L (M) et  $p\text{O}_2$  en atm.

On appelle  $K_H$  la **constante de Henry**.

## 3/ Précipitation

**Définition** : La précipitation correspond à la création d'une phase solide au sein d'un liquide.

C'est une réaction **lente** car elle **demande de l'énergie** pour créer une **interface solide-liquide**.



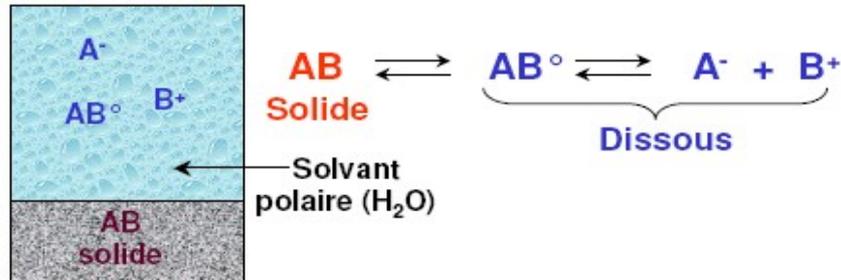
On observe ce phénomène de précipitation dans deux situations : dans une station d'épuration ainsi que dans un bécher.

Exemple de réaction de précipitation :

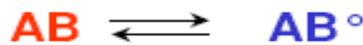
- précipitation des protéines par l'alcool
- précipitation de l'oxalate de calcium (phénomène des calculs reinaux)

#### 4/ Produit de solubilité

Une solution est dite saturée lorsqu'à l'équilibre il y a coexistence du solide avec les espèces en solution



A l'équilibre,  $\mu(\text{ABsolide}) = \mu(\text{AB}^\circ\text{solution})$



Pour cette réaction intermédiaire, on a :  $K_1 = (\text{AB}^\circ)$



Pour cette deuxième réaction intermédiaire, on a  $K_2 = (\text{A}^-)(\text{B}^+)/(\text{AB}^\circ)$

Pour la réaction globale, on multiplie  $K_1$  par  $K_2$  et on obtient le  $K_S$

$K_S = K_1 \cdot K_2 = (\text{AB}^\circ) \cdot (\text{A}^-)(\text{B}^+)/(\text{AB}^\circ) = (\text{A}^-)(\text{B}^+)$

Donc  $K_S = (\text{A}^-)(\text{B}^+)$

**$K_S$  définit le produit de solubilité.**

On généralise à un solide ionique  $\text{A}_m\text{B}_n$  :



$K_S = (\text{A}^{n-})^m (\text{B}^{m+})^n$

Ex : produit de solubilité du sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  :



$K_S = (\text{Ag}^+)^2(\text{SO}_4^{2-})$

Si le solide est **peu soluble** ( $K_S$  très petit), l'équilibre est peu déplacé dans le sens (1) et on peut **confondre l'activité et la concentration**

#### a/ Saturation d'une solution



$K_S = [\text{A}^-][\text{B}^+]$

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$  avec  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

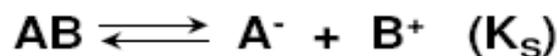
Avec  $\Delta G = RT \ln Q/K$  et  $\Omega = Q/K$

donc  $\Delta G = RT \ln \Omega$

- Si  $\Omega = 1$  alors  $\Delta G = 0$ , il y a donc **coexistence des deux phases à l'équilibre**. La solution est alors dite **saturée**.
- Si  $\Omega < 1$  alors  $\Delta G < 0$ , le solide va donc **se dissoudre jusqu'à l'équilibre**. La solution est alors initialement **sous-saturée** (et ce jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint).
- Si  $\Omega > 1$  alors  $\Delta G > 0$ , le solide va donc **précipiter à partir de la solution jusqu'à atteindre l'équilibre**. La solution est alors initialement **sur-saturée**. Il n'y a pas de solide initial.  $\Delta G$  inclut nécessairement un terme d'énergie de surface supérieur à 0 (c'est-à-dire de l'énergie fournie au système). En effet la précipitation **demande de l'énergie**

#### b/ Relation entre solubilité et produit de solubilité

On considère la réaction suivante :



On sait que l'eau est initialement pure et que AB est peu soluble.  $A^-$  et  $B^+$  sont des espèces « inactives » sur  $H_2O$ ,  $H^+$  et  $OH^-$  (pour comprendre cette phrase attendre le cours sur les acides-bases).

$K_s = [A^-][B^+]$  et  $[A^-] = [B^+] = s$   
On en déduit donc que  **$K_s = s^2$**

**ATTENTION** : ceci n'est valable que dans ce cas là où les ions sont sur le modèle +1 ou -1. Pour les autres (ex :  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , etc.), on utilise la généralisation qui suit

#### c/ Généralisation



Avec les mêmes conditions initiales :

$$K_s = (A^{n-})^m \cdot (B^{m+})^n$$

$$\text{Donc } K_s = (m \cdot s)^m \cdot (n \cdot s)^n$$

De ces deux équations, on obtient :  **$K_s = (m)^m \cdot (n)^n \cdot s^{(m+n)}$**

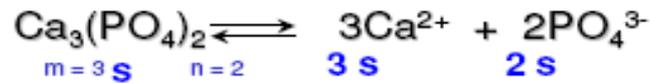
On en déduit donc que

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

Soit en expression logarithmique :

$$\log s = \frac{1}{m+n} \cdot [\log K_s - m \log m - n \log n]$$

Exemple : solubilité du phosphate de calcium



$pK_s = 29$  (sachant que  $pK_s = -\log K_s$ )

Donc  $K_s = 1 \cdot 10^{-29}$

Sachant que  $K_s = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot s^5$

Il n'y a donc plus comme inconnue que  $s$  :

$$s = \sqrt[5]{\frac{1 \cdot 10^{-29}}{2^2 \cdot 3^3}} = 6,51 \times 10^{-7} \text{ M}$$

**ATTENTION :**

La seule connaissance des **produits de solubilité** est insuffisante pour comparer entre elles les **solubilités** de différents solides ioniques (*produit de solubilité  $\neq$  solubilité*)

Exemple :

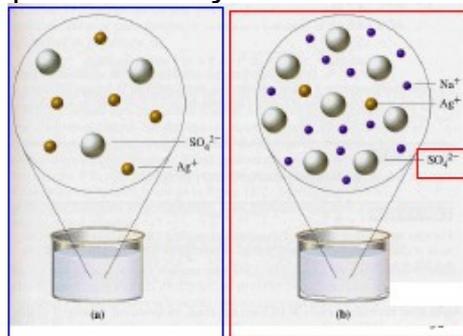
CoS : sulfure de cobalt :  $K_s = 10^{-22}$  et  $s = 10^{-11} \text{ M}$

alors que

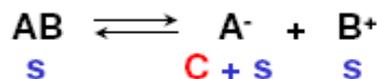
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  : phosphate de manganèse (II) :  $K_s = 10^{-22}$  et  $s = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

d/ Cas particulier : effet d'ion commun

Il s'agit du fait que la dissolution du solide AB ne se fasse pas dans de l'eau initialement pure mais dans une solution qui contient déjà des ions du solide  $\text{A}^-$  ou  $\text{B}^+$ .



Soit C la concentration initial de l'ion  $\text{A}^-$  :



$$K_s = s \cdot (C+s)$$

$$\text{Donc } s^2 + Cs - K_s = 0$$

On a donc ici une équation du second degré.

On a donc l'expression de  $s$  :

$$s = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_s}}{2}$$

Exemple : on dissout à l'équilibre du  $\text{BaSO}_4$  dans une solution de sulfate de sodium à une concentration de  $10^{-3} \text{ M}$ .

L'ion commun est le sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$



On sait que  $K_S = 10^{-10}$

En absence d'effet d'ion commun :

$$s = \sqrt{K_S} = 10^{-5} \text{ M}$$

En présence d'une concentration initiale de sulfate de  $10^{-3} \text{ M}$ ,  $s = 10^{-7} \text{ M}$  soit une solubilité **100 fois plus faible**.

**L'effet d'ion commun diminue la solubilité.**

**ATTENTION :**

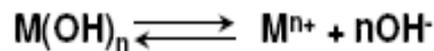
Le calcul de  $s$  par les relations précédentes n'est correct que si les ions apportés en solution par la dissolution n'ont pas de propriétés acido-basique ou de propriétés complexantes

5/ Solubilité et pH

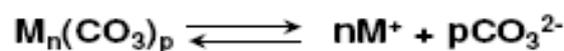
Le problème se pose pour les **sels qui libèrent en solution des espèces dissoutes acides ou basiques.**

Exemple :

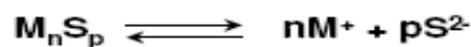
- Les hydroxydes



- Les carbonates



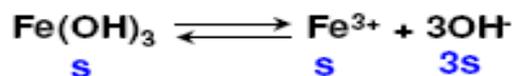
- Les sulfures



Les espèces  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  sont des bases. Ces sels sont **plus solubles en milieu acide**.

Deux cas de figure seront étudiés : le cas d'un composé peu soluble et celui d'un composé soluble

a/ Composé peu soluble



On sait que  $K_S = 10^{-38}$

Dans l'eau initialement pur,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$  (c'est-à-dire  $\text{pH} = 7$ )

A l'équilibre :

$$K_S = s \cdot (3s)^3 = 27s^4 \text{ d'où :}$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{10^{-38}}{27}} = 1.39 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 3s = 4,17 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

On voit que cette valeur est **très très inférieure à  $10^{-7}$  on peut donc considérer que**

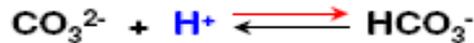
**l'apport d'ions OH<sup>-</sup> est négligeable et que par conséquent le pH reste de 7.**

b/ Composé soluble



On sait que  $K_S = 10^{-8,51}$

La valeur de  $K_S$  n'est **pas très petite** : les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  basiques **réagissent quantitativement** (c'est-à-dire dont on doit tenir compte) sur les ions  $\text{H}^+$  présents dans l'eau.



Et :



La neutralisation de  $\text{CO}_3^{2-}$  **déplace les équilibres**

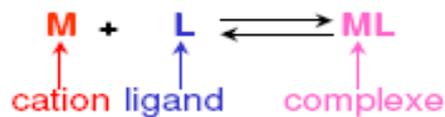
Donc avec  $s = \sqrt{K_S}$

$s = 10^{-4}\text{M}$  au lieu de  $6.10^{-5}\text{M}$

et  $\text{pH} = 9,89$

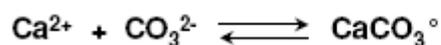
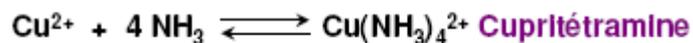
6/ Solubilité et complexes

Un complexe est la formation d'un composé ionique ou moléculaire soluble entre un cation métallique et un ligand (un anion ou une molécule).

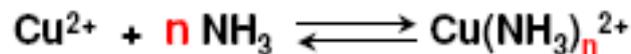


$$K_F = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

Sachant que  $K_F$  est la constante de formation du complexe.

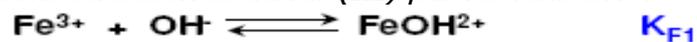


En général pour M et L donnés, on forme une série de complexes successifs :

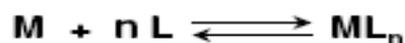


Le nombre  $n$  est la coordinence du complexe ( $1 \leq n \leq 6$ )

*Exemple : complexations successives du fer (III) par les ions OH<sup>-</sup> :*



On utilise le plus souvent des **constantes de formation cumulées** :



$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

avec :

$$\beta_n = \prod_n K_{Fn}$$

Exemple :



$$\beta_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^{\circ}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3}$$

et  $\beta_3 = K_{F1} \cdot K_{F2} \cdot K_{F3}$

La formation de complexes **augmente** la solubilité des **solides ioniques peu solubles**.



Si  $\text{B}^+$  forme des complexes avec le ligand L :



La formation du complexe  $\text{BL}_n^+$  (2) déplace l'équilibre (1) dans le sens 1 et augmente la solubilité de AB.

$$\mathbf{B_T = [B^+] + \Sigma [BL_n^+]}$$

$B_T$  représente la solubilité totale de l'élément B.

Exemple : solubilité de l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  :

$$Fe_T = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^{\circ}] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$$

Si la solution reste saturée en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (coexistence du solide et de la solution), on aura toujours :

$$[\text{Fe}^{3+}] = K_s / [\text{OH}^-]^3$$

#### a/ Applications médicales de la complexation

- Inhibition de la coagulation du sang : **complexation du calcium sanguin par l'ion citrate.**
- Traitement « in situ » des calculs urinaires : **dissolution des précipités d'oxalate** de calcium par un complexant peu toxique (EDTA)

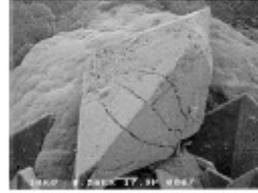
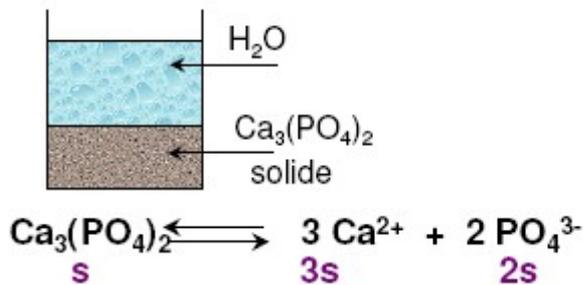
#### b/ Effets toxiques des complexants

**Complexation du fer ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) de l'hémoglobine par le monoxyde de carbone CO** ou par le cyanure  $\text{CN}^-$ .

#### 7/ Exemple

Etude de la solubilité du phosphate de calcium en présence d'oxalate

1/  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  s'équilibre avec de l'eau pure

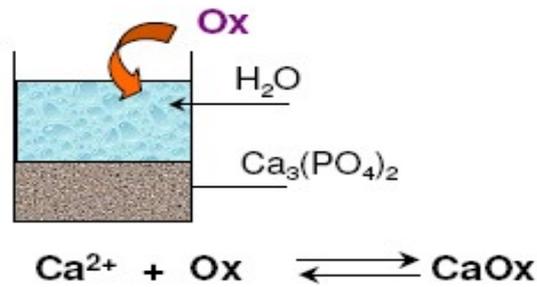


$K_S = 10^{-29} = 27s^3 \cdot 4s^2$

Donc  $s = [K_S/108]^{1/5}$

$s = 6,51 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  et  $[\text{Ca}^{2+}] = 3s = 1,95 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

2/ On ajoute de l'oxalate en solution (Ox)



Avec  $\beta_1 = 1 \cdot 10^8$

$[\text{CaOx}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \beta_1 \cdot [\text{Ox}]^1$  (d'après  $\beta_1$ )

D'où  $\text{Ca}_T(\text{total}) = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOx}]$

et  $[\text{Ox}]_T = [\text{Ox}] + [\text{CaOx}]$

Si le ligand L (ici Ox) est **en grand excès par rapport au cation métallique** (ici  $\text{Ca}^{2+}$ )

d'où  $[\text{Ox}]_T = [\text{Ox}]$  (*on néglige  $[\text{CaOx}]$* )

et on obtient la relation :

**$[\text{CaOx}] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \beta_1 \cdot [\text{Ox}]$**

On alors

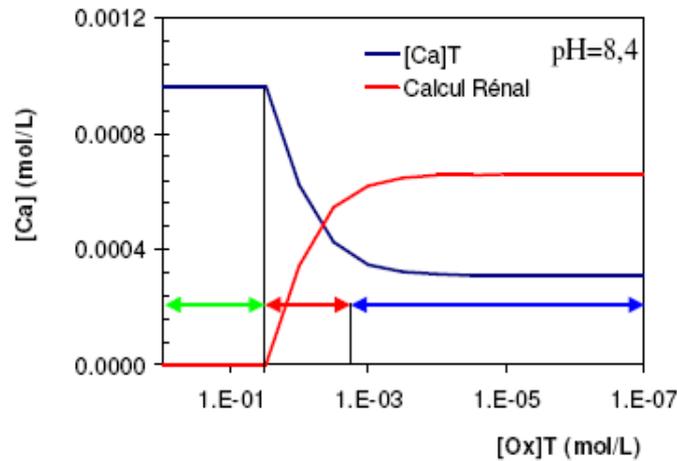
**$\text{Ca}_T = [\text{Ca}^{2+}] (1 + \beta_1 [\text{Ox}]_T^1)$**

La solution étant saturée en phosphate de Calcium (présence du solide) on aura toujours :

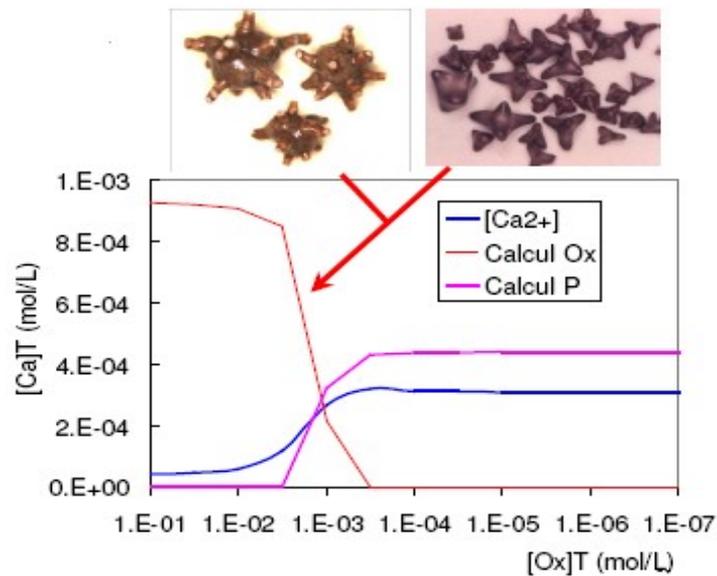
$[\text{Ca}^{2+}] = s = [K_S/108]^{1/5}$

D'où  **$\text{Ca}_T = [K_S/108]^{1/5} \cdot (1 + \beta_1 [\text{Ox}]_T^1)$**

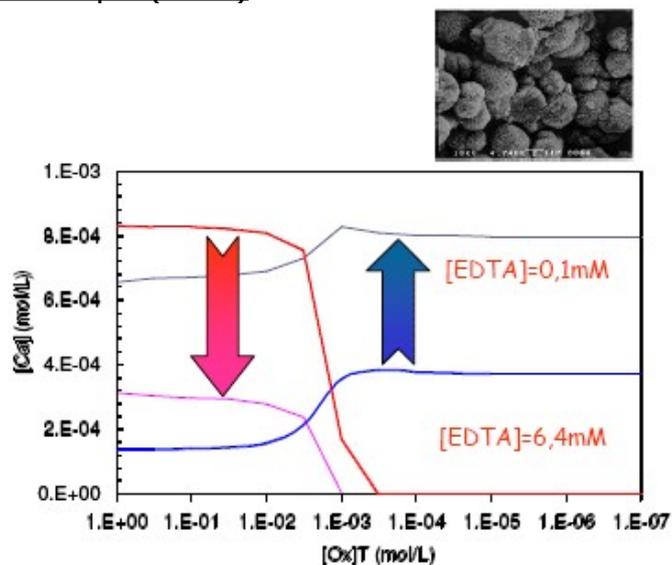
On peut représenter la courbe  $\log Ca_T = f(\log [Ox]_T)$



Effet chocolat



Traitement « in situ » des calculs urinaires : dissolution des précipités d'oxalate de calcium par un complexant peu toxique (EDTA)



Ce document, ainsi que l'intégralité des cours de P1, sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante : <http://coursp1bichat-larib.weebly.com>