

SOLUTIONS ELECTROLYTES ET ÉQUILIBRES DE SOLUBILITE

Les réactions se déroulent souvent en présence d'électrolytes, et selon les composés utilisés, ils sont plus ou moins solubles.

Donc quand on fait des réactions, on doit savoir maîtriser ces paramètres.

I. Rappels

Les acides, les bases et les sels se dissocient pour former des particules chargées → **les ions**.

Ce sont ces ions qui constituent les électrolytes, car du moment qu'il y a des ions, l'eau peut conduire le courant.

Ces ions ne sont pas seuls dans l'eau (ou autre solvant), sinon ça ne marcherait pas (ils ne resteraient pas dissociés). Ils sont entourés de molécules de solvant qui ont pour fonction de **stabiliser les ions** et de les **maintenir en solution**. Tout ion en solution est solvatoé (= hydraté).

Cette interaction entre un ion et les molécules de solvant est appelée **phénomène de solvation**.

Il y a 2 phénomènes qui rentrent en jeu, il y a donc une dualité :

- ☞ **Phénomène endothermique** (« pompe » l'énergie au milieu extérieur) : lorsque les ions se forment, car il y a rupture des liaisons ioniques et dislocation des cristaux de sels.
- ☞ **Phénomène exothermique** : hydratation (= solvation) des ions, car on forme des liaisons.

Ces 2 phénomènes se font en même temps, donc selon l'intensité de l'énergie mise en jeu pour détruire ou pour reformer les liaisons, on va avoir une réaction globale qui sera :

- ↳ soit **exothermique** : le milieu extérieur va chauffer, par conduction le récipient va lui aussi chauffer et si ça chauffe trop, vu que les récipients sont très souvent en verre, ils risquent de casser. Il faut donc refroidir le récipient au cours de la réaction.
- ↳ soit **endothermique** : ça va capter de l'énergie du milieu extérieur. On l'utilise dans les milieux sportifs → on l'introduit dans une poche poreuse. Si on se blesse, on arrose la poche → le milieu se refroidit, on peut l'appliquer sur la blessure (ex : les entorses).
- ↳ soit **athermique**

II. Dissociation des électrolytes

Les électrolytes peuvent être à :

- ☞ **Dissociation totale** : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
- ☞ **Dissociation partielle** : tous les électrolytes ne vont pas se dissocier de la même manière

Les électrolytes sont caractérisés par un **coefficient de dissociation α** :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre total de moles en solution}}$$

Ce coefficient peut donc prendre toutes les valeurs entre 0 et 1 :

- ↳ $\alpha = 1 \rightarrow$ dissociation totale
- ↳ $0 < \alpha < 1 \rightarrow$ dissociation partielle
- ↳ $\alpha = 0 \rightarrow$ pas de dissociation = corps non électrolyte (ex : saccharose)

Ne surtout pas confondre dilution et dissociation !!

Si on considère un électrolyte AB se dissociant partiellement en A^+ et B^- . Si on met **n moles de AB** dans un volume V de solvant, on va obtenir $n\alpha$ moles de A^+ et $n\alpha$ moles de B^- .

À l'équilibre, on aura :

$$\begin{array}{ccc} \text{AB} & \rightleftharpoons & \text{A}^+ + \text{B}^- \\ \frac{n}{V}(1-\alpha) & & \frac{n}{V}\alpha \quad \frac{n}{V}\alpha \end{array} \quad \text{et on pose : } C = \frac{n}{V}$$

On a : $K_{eq} = \frac{(\text{AB})}{(\text{A}^+)(\text{B}^-)} = \frac{(C\alpha)(C\alpha)}{C(1-\alpha)} \Rightarrow \boxed{K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha}} \Rightarrow \text{Loi de dissolution d'Ostwald}$

Donc si : solution diluée → **V augmente** → C diminue → **α augmente** → dissociation augmente

Donc en jouant sur le volume de la solution, on arrive à **contrôler la dissociation d'un électrolyte**.

III. Solubilité des corps et leur précipitation

A. Définition

La solubilité se définit comme la **quantité maximale d'un corps** qu'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant.

Lorsqu'on atteint cette quantité maximale, on dit que la **solution est saturée**. Si on rajoute encore un peu de se corps dans la solution saturée, il ne va **pas se dissoudre**, mais va **précipiter**.

Cette solubilité va dépendre :

- ↳ du **corps** en lui-même : extrêmement variable selon les corps
- ↳ du **solvant**
- ↳ de la **température T**

La solubilité d'un corps s'exprime en **mol.L^{-1}**

B. Produit de solubilité

Pour caractériser cette solubilité, on a définie le **produit de solubilité** : correspond à la solubilité d'un corps, par litre d'un solvant donné, et à une température donnée.

Ce **produit de solubilité** est donc une constante pour les caractéristiques données.

Pour une réaction de type : $A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{x+}(aq) + nB^{y-}(aq)$

La constante d'équilibre est de la forme : $K = \frac{(A^{x+})^m (B^{y-})^n}{(A_mB_n)}$

Comme l'activité d'un corps solide est égale à 1, on a : $(A_mB_n) = 1$

Le produit de solubilité est donc la constante d'équilibre de la réaction de dissociation :

$$K_s = (A^{x+})_{eq}^m (B^{y-})_{eq}^n$$

On va donc pouvoir savoir où en sera la dissociation à n'importe quel moment :

- ☞ Si $(A^{x+})_{eq}^m (B^{y-})_{eq}^n > K_s \Rightarrow$ les ions vont précipiter, car $(A^{x+})_{eq}^m (B^{y-})_{eq}^n$ doit diminuer.
- ☞ Si $(A^{x+})_{eq}^m (B^{y-})_{eq}^n < K_s \Rightarrow$ le solide va se dissoudre, car $(A^{x+})_{eq}^m (B^{y-})_{eq}^n$ doit augmenter.
- ☞ Si $(A^{x+})_{eq}^m (B^{y-})_{eq}^n = K_s \Rightarrow$ on est à l'équilibre, la solution est saturée.

C. Relation entre produit de solubilité et solubilité

1. Pour une réaction simple (pour m = 1 et n = 1)

Réaction : $AB(s) \rightleftharpoons A^{x+}(aq) + B^{y-}(aq)$

Solubilité de la solution : $s_{AB} = [A^{x+}] = [B^{y-}]$

Produit de solubilité de la solution : $K_s = [A^{x+}] \times [B^{y-}]$

Relation entre solubilité et produit de solubilité :

$$K_s = s^2 \Leftrightarrow s_{AB} = \sqrt{K_s}$$

2. Pour une réaction complexe

Réaction : $A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{x+}(aq) + nB^{y-}(aq)$

Solubilité de la solution : $s_{A_mB_n} = \frac{[A^{x+}]}{m} = \frac{[B^{y-}]}{n} \Leftrightarrow [A^{x+}] = s \times m \text{ et } [B^{y-}] = s \times n$

Produit de solubilité de la solution : $K_s = [A^{x+}]^m \times [B^{y-}]^n$

Relation entre solubilité et produit de solubilité :

$$K_s = (ms)^m \times (ns)^n = m^m \times n^n \times s^{(m+n)} \Leftrightarrow s_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \times n^n}}$$

D. Solubilité et effet d'ion commun

Si on désire **éliminer un électrolyte** présent dans une solution, on va utiliser la propriété liée à l'effet d'un ion commun à cette solution.

Dans une solution contenant des ions A^{x+} et B^{y-} , si on veut **diminuer la concentration de A^{x+}** , on va rajouter à la solution une autre molécule qui en se dissociant, va donner des ions B^{y-} .

Ainsi, la **solubilité de AB va diminuer**.

a. Exemple

Réaction de dissociation du Chlorure d'Argent : $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

On donne : $K_s = 10^{-10} \Rightarrow s = 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow [Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}$

On veut éliminer l' Ag^+ . On ajoute donc du NaCl de manière à apporter 0,1 mol/L d'ion Cl^- .

On a alors : $[Cl^-] = 10^{-5} + 10^{-1} \approx 10^{-1} \text{ mol/L}$
 $\Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ mol/L}$

Le fait d'avoir ajouté les ions Cl^- a permis de diminuer par 10^4 la concentration en ions Ag^+ .