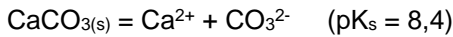


## Pourquoi la solubilité de $\text{CaCO}_{3(s)}$ augmente quand le pH diminue ?

### Exprimons log s fonction du pH :



or  $\text{CO}_3^{2-}$  est une dibase. Cet équilibre peut aussi s'écrire selon le pH :

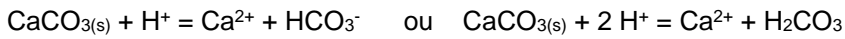
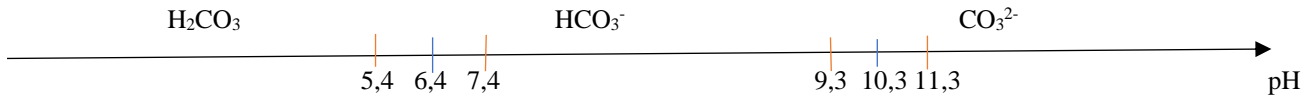


Diagramme de prédominance :



On définit alors la solubilité  $s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$

### ⇒ étude complète :

$$\text{Par définition : } K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

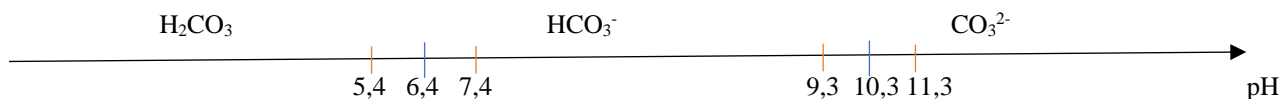
$$\begin{aligned} \text{alors } s &= [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \\ &= [\text{CO}_3^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Or } K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s \frac{s}{1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}} \quad \text{alors } s = \sqrt{K_s \left( 1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)} \quad \text{alors } s = f(\text{pH}) \text{ pour tout pH}$$

Rem : pas très pratique à tracer à la main ...

### ⇒ simplification de l'expression de log s pour différents domaines de pH

N'oublions pas qu'une espèce est majoritaire devant une autre quand sa concentration est au moins 10 fois plus grande.



#### 1- $\text{pH} \geq 11,3$

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

$$\text{alors } K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s^2 \quad \text{et donc } s = \sqrt{K_s} \quad \text{soit } \log s = -4,2 \text{ pour } \text{pH} \geq 11,3$$

2-  $\text{pH} \leq 5,4$

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

$$\text{alors } K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = s \frac{s}{\frac{s}{K_{a1} K_{a2}}} = \frac{s^2}{K_{a1} K_{a2}} \text{ soit } s^2 = K_s \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \text{ soit } 2 \log s = \log K_s + 2 \log h - \log K_{a1} K_{a2}$$

ou encore  $\log s = 4,15 - \text{pH}$  pour  $\text{pH} \leq 5,4$

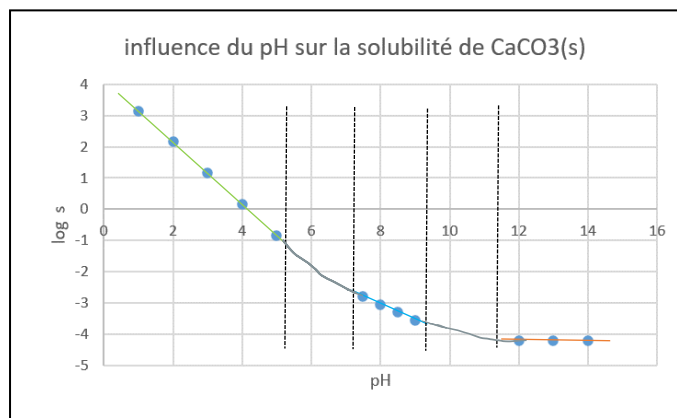
3-  $7,4 \leq \text{pH} \leq 9,3$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}$$

$$\text{or } K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = s \frac{s}{\frac{s}{K_{a2}}} \text{ alors } s^2 = K_s \frac{h}{K_{a2}} \text{ soit } 2 \log s = \log K_s + \log h - \log K_{a2}$$

soit  $\log s = 0,95 - 0,5 \text{ pH}$  pour  $7,4 \leq \text{pH} \leq 9,3$

allure :



**Conclusion : la solubilité s augmente bien lorsque le pH diminue.**