Equilibres simultanés

$AB \rightleftharpoons A + B$
$BC \rightleftharpoons B + C$

} 1ère réaction va déplacer 2ème eq. vers la gauche

à l'équilibre

$$K_1 = \frac{a(A)\cdot a(B)}{a(AB)}$$

$$K_2 = \frac{a(B)a(C)}{a(BC)}$$

$AB \rightleftharpoons A + B$
$B + C \rightleftharpoons D$

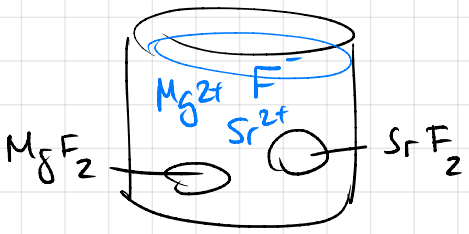
} 1ère réaction va améliorer le rendement de la 2ème rxn

à l'équilibre

$$K_1 = \frac{a(A)a(B)}{a(AB)}$$

$$K_2 = \frac{a(D)}{a(B)a(C)}$$

Exercice 12



$$\begin{cases} MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2F^-(aq) & K_{s1} = 6.5\cdot10^{-9} \\ SrF_2(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + 2F^-(aq) & K_{s2} = 2.9\cdot10^{-9} \end{cases}$$

3 inconnues => 3 équations

$[F^-]$ $[Mg^{2+}]$ $[Sr^{2+}]$

solutions idéales $\gamma \simeq 1$

① $K_{s1} \simeq [Mg^{2+}][F^-]^2/(c^0)^3 = 6.5\cdot10^{-9}$
② $K_{s2} \simeq [Sr^{2+}][F^-]^2/(c^0)^3 = 2.9\cdot10^{-9}$

} équilibres

③ $2[Mg^{2+}] + 2[Sr^{2+}] = [F^-]$ bilan des charges

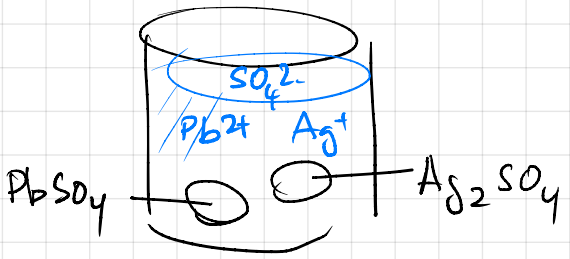
① $[Mg^{2+}] = \frac{K_{s1}\cdot(c^0)^3}{[F^-]^2}$ ② $[Sr^{2+}] = \frac{K_{s2}\cdot(c^0)^3}{[F^-]^2}$

substitution ① & ② dans ③ :

$$\Rightarrow 2\cdot(c^0)^3\cdot(K_{s1}+K_{s2}) = [F^-]^3$$

$$\Rightarrow [F^-] = c^0\cdot\sqrt[3]{2(K_{s1}+K_{s2})} = \underline{2.7\cdot10^{-3}\ mol\ L^{-1}}$$

Exemple 2



$$\begin{cases} PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) & K_{s1} = 1.6 \cdot 10^{-8} \\ Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) & K_{s2} = 1.5 \cdot 10^{-5} \end{cases}$$

3 inconnues $\Rightarrow$ 3 equations

$[SO_4^{2-}]$ $[Pb^{2+}]$ $[Ag^+]$

$\gamma \simeq 1$

① $K_{s1} \simeq [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]/(c^\circ)^2$

② $K_{2s} \simeq [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]/(c^\circ)^3$

③ $2[Pb^{2+}] + [Ag^+] = 2[SO_4^{2-}]$

Subst ② dans ① et tout dans ③ :

$$\frac{2K_{s1}}{K_{s2}}[Ag^+]^4 + [Ag^+]^3 - 2K_{s2} = 0$$

uh. oh...

4ème degré

mais : $K_{s1} \ll K_{s2}$

Approximation : $[Pb^{2+}]$ est négligeable

③' $3[Pb^{2+}] + [Ag^+] = 2[SO_4^{2-}] \Rightarrow [Ag^+] = 2[SO_4^{2-}]$

Par subst. ③' dans ② $\Rightarrow$ $K_{s2} \simeq [Ag^+][SO_4^{2-}]/(c^\circ)^3$

$\Rightarrow [SO_4^{2-}] \simeq c^\circ \sqrt[3]{K_{s2}/4} = \underline{1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}}$

pour calculer $[Pb^{2+}]$ et $[Ag^+]$

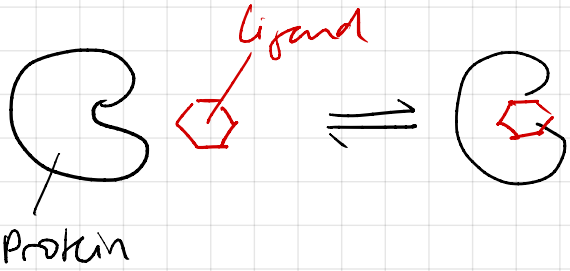
$\rightarrow [Ag^+] = 2[SO_4^-] \cdot = 3.2 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}

$[Pb^{2+}] = K_{s1} / [SO_4^{2-}] = 1.0 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}

$\sim 10^4 \times$ difference ! **Approximation ok**

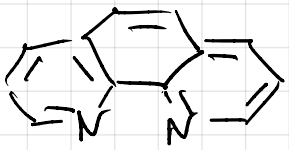
Equilibres d'association

$A + nL \rightleftharpoons AL_n$



$$K_c = \frac{[AL_n]/c^\circ}{[A]/c^\circ \cdot [L]/c^\circ}$$

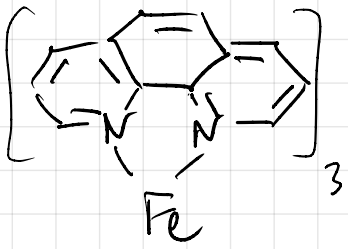
1,3-phenantroline



Exemple :

$Fe^{2+} + 3\,$

$Fe^{2+} + 3(phen) \rightleftharpoons [Fe(phen)_3]^{2+}$



$$K_c = \frac{[Fe(phen)_3^{2+}] \cdot (c^\circ)^3}{[Fe^{2+}][phen]^3}$$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$

enthalpie libre de la liaison A-L

Exemple : Hemoglobin / Oxygène

Chapitre 6 : Propriétés des solutions

Rupture de cohésion et solvatation

Cohésion du solide	solvatation des ions
$\Delta H^\circ_{coh} > 0$	$\Delta H^\circ_{hydr} < 0$
$\Delta S^\circ_{coh} > 0$	$\Delta S^\circ_{hydr} < 0$

$$\Delta H^\circ_{sol} = \Delta H^\circ_{coh} + \Delta H^\circ_{hydr}$$

$$\Delta S^\circ_{sol} = \Delta S^\circ_{coh} + \Delta S^\circ_{hydr}$$

le plus souvent

$$\Delta H^\circ_{sol} > 0 \text{ , } \Delta S^\circ_{sol} > 0$$

$$\Delta G^\circ_{sol} = \Delta H^\circ_{sol} - T\Delta S^\circ_{sol} < 0$$

$$K_s = \exp(-\Delta G^\circ_{sol} / RT)$$

la solubilité augmente avec T.