

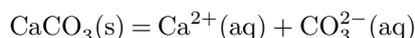
Dissolution et précipitation

SAVOIR-FAIRE

Savoir-faire 1 - Savoir exprimer la constante de solubilité de précipités

CaCO₃ :

L'équation de réaction de dissolution du carbonate de calcium est la suivante :

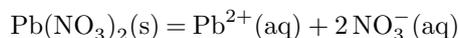


La constante de cette équation est donc :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}$$

Pb(NO₃)₂ :

L'équation de réaction de dissolution du carbonate de calcium est la suivante :

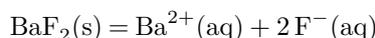


La constante de cette équation est donc :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}[\text{NO}_3^{-}]_{\text{éq}}^2$$

BaF₂ :

L'équation de réaction de dissolution du carbonate de calcium est la suivante :

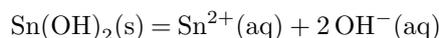


La constante de cette équation est donc :

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{éq}}[\text{F}^{-}]_{\text{éq}}^2$$

Sn(OH)₂ :

L'équation de réaction de dissolution du carbonate de calcium est la suivante :

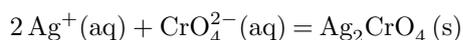


La constante de cette équation est donc :

$$K_s = [\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}[\text{OH}^{-}]_{\text{éq}}^2$$

Savoir-faire 2 - Montrer l'existence ou l'absence de précipité

- 1/ Les deux solutions ont même volume et même concentration. On s'intéresse à la formation de chromate d'argent donc à la réaction suivante :



Les concentrations auxquelles on s'intéresse sont donc $[\text{Ag}^{+}]$ et $[\text{CrO}_4^{2-}]$. La concentration en ces espèces à l'état initial dans la solution est donc donnée par :

$$[\text{Ag}^{+}]_i = \frac{CV}{V+V} = \frac{C}{2} \quad \text{et} \quad [\text{CrO}_4^{2-}]_i = \frac{C}{2}$$

(a) Calculons le quotient de réaction à l'état initial pour cette réaction de précipitation :

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_i^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_i} = \frac{C^3}{8} \quad \text{soit, AN : } Q_{r,i} = 1.10^3$$

Il faut alors le comparer à la constante d'équilibre de la réaction en jeu $K^\circ = \frac{1}{K_s}$ soit, numériquement : $K^\circ = 7,7.10^{11}$.

Ainsi, $Q_{r,i} < K^\circ$, la réaction se produit donc dans le sens direct de formation du précipité. Le précipité se forme bien.

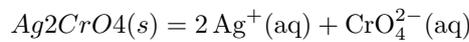
(b) Calculons le quotient de réaction à l'état initial pour cette réaction de précipitation :

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_i^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_i} = \frac{C^3}{8} \quad \text{soit, AN : } Q_{r,i} = 1.10^{15}$$

Ainsi, $Q_{r,i} > K^\circ$, la réaction se produit donc dans le sens indirect. Si un précipité existait en solution, il se dissoudrait. Toutefois, il n'y a pas de précipité à l'état initial, il ne s'en forme donc pas.

2/ On cherche à vérifier la saturation de la solution issue de la dissolution du solide. Il est donc nécessaire de comparer la quantité de matière introduite dans le volume à la solubilité du solide.

On s'intéresse à la réaction suivante :



de constante d'équilibre K_s .

Le tableau d'avancement de cette réaction est :

	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$	$=$	$2 \text{Ag}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$
État initial	Excès		0		0
État final (équilibre)	Excès		$2s$		s

Ainsi, on obtient : $K_s = (2s)^2 s = 4s^3$, soit $s = \sqrt[3]{K_s/4}$
L'application numérique donne : $s = 6,9.10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans l'exercice, on donne la masse de solide introduite dans 100 mL. D'après le résultat qu'on vient d'obtenir, il est possible de dissoudre une quantité de matière $n_{\text{max}} = s \times V$ de solide (V donné dans l'énoncé). Soit, $n_{\text{max}} = 6,9.10^{-6} \text{ mol}$.

On en déduit la masse maximale m_{max} qu'il est possible de dissoudre dans le volume considéré :

$$m_{\text{max}} = n_{\text{max}} M \quad \text{soit, numériquement } m_{\text{max}} = 2,3.10^{-3} \text{ g}$$

Il ne nous reste qu'à comparer au cas par cas.

- (a) Ici, $m > m_{\text{max}}$. On tente donc de dissoudre davantage de solide que peut l'accepter la solution. Elle est donc saturée.
- (b) Ici, $m < m_{\text{max}}$. La solution est insaturée.

Remarque : Chaque question aurait pu être résolue différemment :

1/ On aurait pu suivre la méthode du cours. Au lieu de considérer la réaction de précipitation, on aurait pu considérer celle de dissolution.

En calculant $Q'_{r,i}$ pour cette réaction, il suffit de comparer ce quotient de réaction à K_s en suivant ce que nous avons montré pour les conditions de formation d'un précipité.

C'est la méthode que nous avons suivie dans l'application directe n°4.

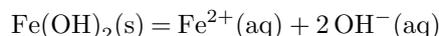
2/ On aurait pu calculer le quotient de réaction à l'état final de la réaction de dissolution en supposant qu'il n'y a pas de limite de solubilité et ensuite le comparer au K_s . Deux cas auraient alors apparus :

- $Q_{r,f} < K_s$, alors la réaction n'est pas équilibrée mais il n'y a plus de solide pour se dissoudre (cas (b)).
- $Q_{r,f} > K_s$, alors la réaction est allée trop loin, le solide a dépassé la limite de solubilité, notre hypothèse n'est pas valable. La solution est alors saturée (cas (a)).

Savoir-faire 3 - Tracer un diagramme d'existence d'un précipité

Comme nous l'avons vu en application directe, le tracé d'un diagramme d'existence requiert l'identification des zones d'existence du précipité.

Ici, nous nous intéressons à la réaction de dissolution suivante :



de constante d'équilibre K_s . À tout instant de la réaction, le quotient de réaction vérifie :

$$Q_r = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$

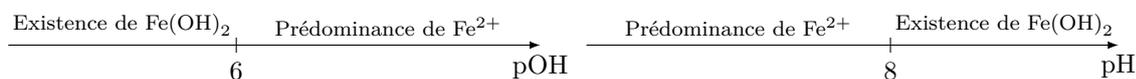
L'existence du précipité est assurée par l'inégalité suivante : $Q_r > K_s$ (formation du précipité à partir des ions constitutifs). Soit :

$$[\text{OH}^{-}]^2 > \frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{soit} \quad [\text{OH}^{-}] > \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}]}}$$

Ainsi, $\text{pOH} < \frac{1}{2}\text{p}K_s + \frac{1}{2}\log[\text{Fe}^{2+}]$ soit, numériquement : $\text{pOH} < 6$.

Sachant que $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$, on obtient le domaine suivant : $\text{pH} > 8$.

On obtient alors les diagrammes suivants :



Savoir-faire 4 - Établir la relation entre s et K_s

Considérons une solution dans laquelle on a introduit du chromate d'argent en excès. On obtient ainsi le tableau d'avancement suivant :

	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$	$=$	$2 \text{Ag}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$
État initial	Excès		0		0
État final (équilibre)	Excès		$2s$		s

Ainsi, on peut écrire la loi de Guldberg et Waage : $K_s = (2s)^2s = 4s^3$.

On obtient ainsi l'expression suivante de la solubilité : $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$.

D'où, d'après l'application numérique : $s = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Savoir-faire 5 - Calculer la solubilité en fonction du milieu

La solution non saturée de NaCl est donc une solution dans laquelle le précipité n'existe pas et dans laquelle les concentrations sont les suivantes : $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1/ Dans la solution non saturée de NaCl, il y a des ions Cl^- . Par effet d'ion commun avec cette solution, la solubilité de AgCl sera inférieure à celle dans l'eau.
- 2/ Dressons le tableau d'avancement suivant :

	$\text{AgCl}(\text{s})$	$=$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
État initial	Excès		0		c_0
État final (équilibre)	Excès		s'		$c_0 + s'$

Ainsi, en notant $K_{s,1}$ la constante d'équilibre de cette dissolution, on obtient :

$$K_{s,1} = s'(c_0 + s')$$

D'où, $s'^2 + c_0s' = K_{s,1}$

En résolvant cette équation, on obtient :

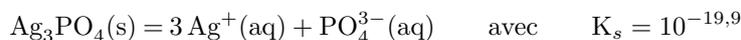
$$s' = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On pourrait tout à fait simplifier l'équation du 2nd degré en considérant $s' \ll c_0$ et donc :

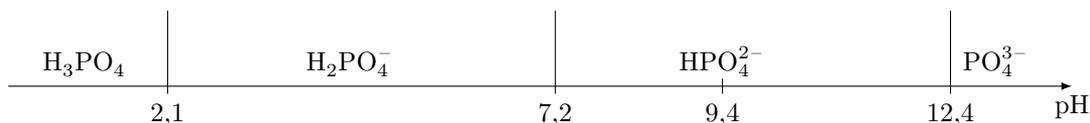
$$s' = \frac{K_{s,1}}{c_0}$$

Savoir-faire 6 - Établir la dépendance de s par rapport au pH

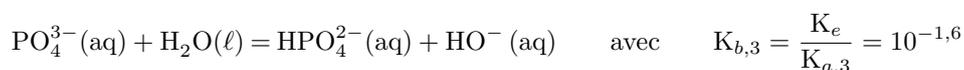
On dissout du phosphate d'argent dans l'eau pure à saturation :



Ainsi, la dissolution met en solution $\text{PO}_4^{3-}(aq)$ qui est une tribase :



Un pH de 9,4 correspond au domaine de majorité de HPO_4^{2-} , ce qui signifie que PO_4^{3-} s'est quasiment totalement dissocié en son acide conjugué :



Écrivons les lois d'action des masses :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^3 [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}} \quad \text{et} \quad K_{a,3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}$$

La conservation de l'élément argent donne :

$$[\text{Ag}^+] = 3s$$

La conservation de la matière au sein des couples de l'acide phosphorique donne :

$$s = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad \text{or, on est dans un domaine de majorité, donc} \quad s \approx [\text{HPO}_4^{2-}]$$

Ainsi :

$$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}} = \frac{K_s}{(3s)^3} \quad \text{d'où} \quad K_{a,3} = \frac{\frac{K_s}{(3s)^3} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{s}$$

On peut alors isoler s :

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_s \times 10^{-\text{pH}}}{27K_{a,3}}}$$

L'application numérique donne alors :

$$s = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$