

Dissolution et précipitation

QUESTIONS DE COURS

- ↪ Définir le produit de solubilité K_s et le pK_s .
- ↪ Définir la solubilité s d'un solide. Citer des facteurs influençant la solubilité.
- ↪ Quels sont les différents facteurs influençant la solubilité s d'un solide ?
- ↪ Comment calculer la solubilité s connaissant le K_s ou inversement ?
- ↪ Comment prévoir l'existence d'un précipité dans une solution ?
- ↪ Comment déterminer le domaine d'existence d'un précipité et tracer son diagramme d'existence ?
- ↪ Montrer le lien entre l'évolution de la solubilité d'un solide et la présence ou non d'un ion constitutif de ce solide dans la solution.
- ↪ Comment exprimer la solubilité en fonction du pH si l'un des ions mis en jeu appartient à un couple acide/base ?

SAVOIR-FAIRE

Tous les SF des chapitres C13 et C18 sont indispensables pour ce chapitre → à reprendre absolument si ce n'est pas clair.

Savoir-faire 1 - Savoir exprimer la constante de solubilité de précipités (cf Application directe n°3)

Exprimer le K_s du carbonate de calcium (*calcaire*) CaCO_3 , du nitrate de plomb (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, du difluorure de baryum BaF_2 et de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Savoir-faire 2 - Montrer l'existence ou l'absence de précipité (cf Application directe n°4)

Le produit de solubilité du chromate d'argent vaut $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

- 1/ On mélange $V = 100$ mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration C et de même volume V d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 de même concentration C .
 - (a) Le précipité se forme-t-il si $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
 - (b) Même question pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 2/ On suppose maintenant disposer directement du solide, dont on verse une masse m dans $V = 100$ mL d'eau pure.
 - (a) La solution est-elle saturée si $m = 3$ g ?
 - (b) Même question pour $m = 3 \cdot 10^{-5}$ g.

Données : Masse molaire du chromate d'argent $M = 332 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Savoir-faire 3 - Tracer un diagramme d'existence d'un précipité (cf Application directe n°5)

Les ions ferreux Fe^{2+} précipitent avec les ions hydroxyde. On donne pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$, un $pK_s = 15$. En partant d'une concentration initiale de Fe^{2+} libre de $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, déterminer le domaine de pOH puis de pH où existe le précipité.

Savoir-faire 4 - Établir la relation entre s et K_s (cf Application directe n°6)

Connaissant le $pK_s = 11,9$ du chromate d'argent Ag_2CrO_4 , calculer sa solubilité en négligeant la basicité de l'ion chromate CrO_4^{2-} .

Savoir-faire 5 - Calculer la solubilité en fonction du milieu (cf Application directe n°7)

On dispose d'une solution non saturée de NaCl à la concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y ajoute suffisamment de chlorure d'argent AgCl sous forme solide pour saturer la solution en ce précipité, mais on suppose qu'il n'y a pas de précipitation de NaCl.

- 1/ Justifier qualitativement que la solubilité s' de AgCl dans la solution contenant NaCl est inférieure à celle dans l'eau pure.
- 2/ Déterminer s' littéralement puis numériquement.

Donnée : $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,75}$

Savoir-faire 6 - Établir la dépendance de s par rapport au pH (cf Application directe n°8)

Le phosphate d'argent est peu soluble dans l'eau : $\text{p}K_s = 19,9$.

Sachant que le pH d'une solution saturée est de 9,4, déterminer sa solubilité.

On rappelle que H_3PO_4 est un triacide de $\text{p}K_a$ successifs : 2,1 ; 7,2 ; 12,4.

LES INCONTOURNABLES

Exercices classiques qui doivent être maîtrisés avant d'aller plus loin.

Exercice 1 : Influence du pH

La solubilité de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau vaut $s = 1,5 \text{ mg/L}$ à 25°C .

- 1/ Calculer le produit de solubilité.
- 2/ Calculer le pH qui correspond à la précipitation de l'hydroxyde ferreux.
- 3/ Prévoir comment la solubilité évolue dans une solution de soude à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, puis la calculer.

Exercice 2 : Précipitations compétitives

On dispose d'une solution contenant les ions Cl^- et I^- à la même concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître, AgCl et AgI. Les précipitations sont dites compétitives. Elles sont successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1% de sa valeur initiale, et simultanées sinon.

Données : $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $K_s(\text{AgI}) = 7,9 \cdot 10^{-17}$

- 1/ Déterminer la concentration minimale en Ag^+ à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bécher.
- 2/ Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

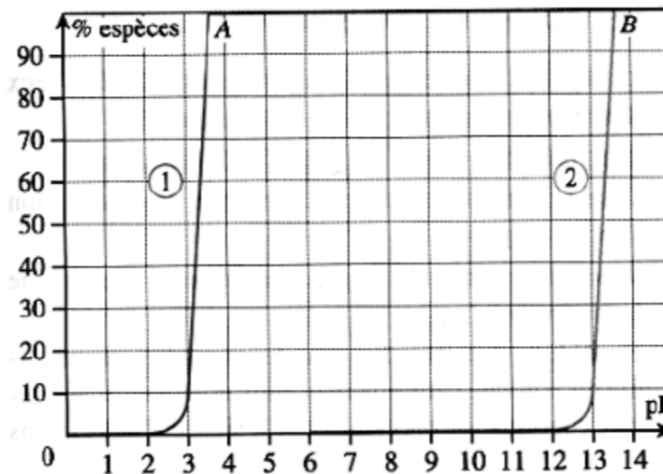
POUR S'ENTRAÎNER

Ces exercices sont un peu plus étoffés et permettent d'approfondir la maîtrise des outils abordés jusqu'alors.

Exercice 3 : Diagramme de distribution

L'allure du diagramme avec ses points anguleux A et B est caractéristique du phénomène de rupture d'équilibre qu'est l'apparition ou la disparition d'un précipité.

- 1/ En présence d'ions iodure, les ions Pb^{2+} donnent un précipité jaune et les ions Hg^{2+} un précipité rouge-orangé. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions Hg^{2+} dans un tube à essais contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes. Comparer qualitativement la solubilité de PbI_2 et de HgI_2 compte-tenu de cette observation.
- 2/ Le document correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions Pb^{2+} et Hg^{2+} , toutes deux à $c = 0,100 \text{ mol/L}$ sans variation de volume. Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de $\text{p}I = -\log[\text{I}^-]$.
 - (a) Identifier les deux courbes tracées.
 - (b) En déduire les produits de solubilité de PbI_2 et HgI_2



Exercice 4 : Solubilité du nitrite d'argent

Le nitrite d'argent AgNO_2 est un solide qui se dissout en ions Ag^+ et NO_2^- . Son produit de solubilité est $K_s = 10^{-3,8}$.

L'ion nitrite NO_2^- est une base faible dont l'acide conjugué est l'acide nitreux HNO_2 . La constante d'acidité de ce dernier est $K_a = 10^{-3,5}$.

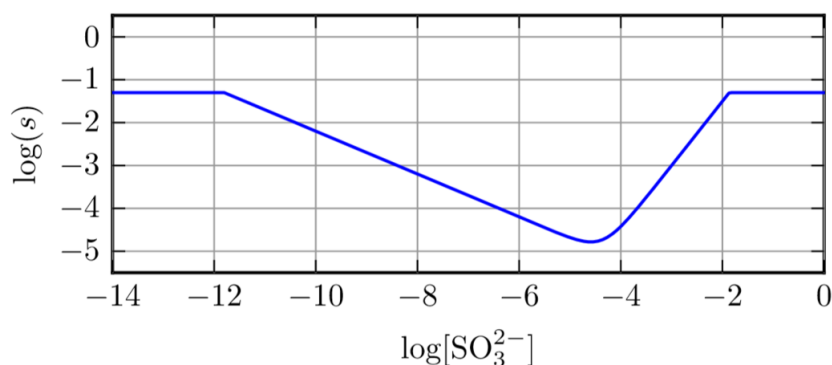
- 1/ Écrire la réaction de dissolution du nitrite d'argent et la réaction de l'ion nitrite avec l'eau. Exprimer la solubilité s (en mol/L) en fonction des différentes concentrations.
- 2/ Dans quel domaine de pH la forme basique NO_2^- est-elle prépondérante? Déterminer dans ce cas la solubilité s de AgNO_2 .
- 3/ Déterminer la solubilité s lorsque la forme acide HNO_2 est prépondérante, en fonction de la concentration en H_3O^+ et des différentes constantes.
- 4/ En déduire $\text{ps} = -\log(s)$ en fonction du pH, et des constantes pK_s et pK_a . En donner une représentation graphique.
- 5/ On prépare à $\text{pH} = 0$ une solution contenant $[\text{Ag}^+] = [\text{HNO}_2] = 0,10$ mol/L. Le pH est augmenté progressivement par ajout d'une base. À quel pH un précipité apparaît-il?

Exercice 5 : Précipitation et redissolution

En solution, les ions argent Ag^+ donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ de produit de solubilité $\text{pK}_s = 13,8$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout par formation de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}(\text{aq})$. On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

- 1/ Écrire l'équation de dissolution du précipité Ag_2SO_3 en ses ions constitutifs Ag^+ et SO_3^{2-} . Exprimer sa constante d'équilibre.
- 2/ Écrire l'équation de réaction associée à la redissolution du précipité Ag_2SO_3 en ions $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ en présence d'un excès d'ions sulfite. Exprimer la constante d'équilibre associée K' , valant numériquement $K' = 10^{3,6}$.

On note $s = \frac{1}{2} ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}])$ la solubilité du sulfite d'argent en solution. On représente ci-dessous son évolution obtenue pour une solution contenant une concentration totale en argent $c = 1 \cdot 10^{-1}$ mol \cdot L $^{-1}$ en fonction de $\log\left(\frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{c^\circ}\right)$.



- 3/ Interpréter qualitativement la courbe obtenue. On raisonne en considérant qu'on ajoute progressivement une solution contenant initialement uniquement les ions Ag^+ à la concentration c .

On dispose de deux flacons contenant :

- pour l'un, une solution A de sulfite de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$) de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- pour l'autre, une solution B de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à la même concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À 10 mL de solution B, on ajoute quelques gouttes de solution A. La quantité d'ions sulfite ajoutée est estimée à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$. Il apparaît un trouble blanc dans la solution.

- 4/ Montrer à l'aide du critère de précipitation que le précipité de sulfite d'argent se forme. Calculer sans tenir compte de la redissolution la quantité de matière de précipité formé et la concentration à l'équilibre des ions Ag^+ et SO_3^{2-} .
- 5/ On veut pour finir montrer que la redissolution est bien négligeable dans la transformation précédente. Calculer la concentration en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ dans la solution. Commenter la valeur trouvée.

DEVOIR-MAISON : DOSAGE DE MOHR

Cet exercice est un premier pas vers le travail du devoir surveillé.

Le dosage de Mohr est une méthode permettant de titrer une solution d'ions chlorure. On introduit dans un bécher un volume $V_0 = 40 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium de concentration attendue voisine de $C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Afin de vérifier cette valeur, cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent, de concentration $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour simplifier, on considérera que la dilution est négligeable, c'est-à-dire que l'on considère le volume V versé par la burette suffisamment faible pour approximer $V_0 + V \simeq V_0$.

Données : $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$ et $\text{textp}K'_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12,0$.

- 1/ Écrire la réaction support du titrage.
- 2/ Déterminer en vérifiant la condition de saturation si la réaction de titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versée. Une goutte délivrée par la burette a un volume d'environ $0,05 \text{ mL}$.
- 3/ Déterminer le volume équivalent attendu V_E . Commenter l'hypothèse de dilution négligeable.

Afin de repérer expérimentalement cette équivalence, on ajoute dans la solution avant le titrage quelques gouttes d'une solution incolore de chromate de sodium Na_2CrO_4 . Les ions chromate sont susceptibles de donner avec les ions Ag^+ un précipité rouge vif de chromate d'argent.

- 1/ Calculer la concentration C_2 en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de la détecter avec précision.
- 2/ En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisant au début du titrage une concentration $10C_2$ de chromate de sodium ? une concentration $C_2/10$? Cela constitue-t-il un avantage ou un inconvénient ?