

TD 11

Dissolution - précipitation

Exercice 1 : Détermination de la solubilité d'un solide ionique

- Déterminer la solubilité dans l'eau pure des composés suivants :
 - Iodate de manganèse (II) $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$: $\text{pK}_s = 6,3$
 - Phosphate de zinc (II) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{pK}_s = 32,0$
- La solubilité massique de l'arséniate de cuivre (II) $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ dans l'eau pure est de $1,74 \text{ g.L}^{-1}$; en déduire la solubilité molaire et son produit de solubilité.

Données : Masse molaire de l'arséniate de cuivre (II): $M(\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2) = 468,3 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 2 : Solution saturée ?

- Calculer la solubilité du diiodate de baryum $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (s) dans l'eau sachant que : $K_s(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1,6 \cdot 10^{-9}$.
- On introduit 3 g de diiodate de baryum dans 200 cm^3 d'eau pure. Peut-on dissoudre complètement cette masse de diiodate de baryum ? Justifier la réponse.
- En déduire les quantités d'ions Ba^{2+} et IO_3^- exprimées en moles présentes dans la solution obtenue.
- Calculer éventuellement la masse de solide non dissous ainsi que le pourcentage de diiodate de baryum dissous.

Données : $M_{\text{Ba}} = 137 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{I}} = 127 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 3 : Précipitation ?

Y-a-t-il précipitation de CH_3COOAg dans les solutions suivantes :

- $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ + $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration $c_2 = 0,150 \text{ mol.L}^{-1}$?
- $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ + $V_2 = 200 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$?

Données : CH_3COOAg (s) : $\text{pK}_s = 2,7$; les propriétés basiques de l'ion CH_3COO^- seront négligées.

Exercice 4 : Effet d'ion commun

Le déplacement des équilibres de solubilité obéit au principe de Le Châtelier : si un équilibre est soumis à une légère perturbation, le système va évoluer de manière à s'opposer à cette perturbation.

- L'effet d'ion commun se traduit par une réduction de la solubilité d'un sel en présence d'un électrolyte possédant un ion commun avec ce sel. Démontrer qualitativement ce fait à partir de la loi de Le Châtelier.
- Cette situation est mise à profit pour éliminer d'une solution des sels peu solubles (de métaux lourds, par exemple), par addition de sels très solubles à ion commun (sels alcalins le plus souvent). Par exemple, si on ajoute à une solution saturée en PbCl_2 un sel fortement soluble contenant un ion commun, soit KCl ou NaCl , la concentration en ions Pb^{2+} diminue. Expliquer cela à partir de la notion de constante de solubilité.
- Application : calculer la solubilité de PbCl_2 (s) dans l'eau pure, et dans une solution de NaCl à 1 mol.L^{-1} . Conclure.

Données : $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice 5 : Solubilité des gaz dans l'eau

Soit un biogaz (gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence de dioxygène), mélange composé essentiellement de méthane CH_4 (60% en quantité de matière), de dioxyde de carbone CO_2 (39%), de vapeur d'eau H_2O (0,90%) et de sulfure d'hydrogène H_2S (0,10%). L'eau liquide peut dissoudre le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène.

1. Calculer la concentration à l'équilibre du dioxyde de carbone dissous dans des gouttelettes d'eau en contact avec le biogaz à 300K et 10 bar.
2. Calculer, dans les mêmes conditions, la concentration à l'équilibre en sulfure d'hydrogène.
3. Quel gaz est le plus soluble ?
4. A 27°C, une table fournit la valeur de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau sous 1 bar : 1,4 g/L. Comparer à la valeur obtenue en 1 et conclure.

Données : à 300K, sous une pression totale : $P = 10$ bar : constantes d'équilibre de solubilisation du gaz :

Nature du gaz	Dioxyde de carbone	Sulfure d'hydrogène
K	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$

Exercice 6 : Expérience de la pluie d'or de Berzelius

1. Calculer la solubilité massique de l'iodure de plomb $\text{PbI}_2(\text{s})$ à 60 °C sachant qu'elle vaut 0,29 g.L⁻¹ à 25°C et que l'enthalpie molaire standard de dissolution est égale à 90 kJ.mol⁻¹.
2. Dans un tube à essai, on mélange une solution d'iodure de potassium (K^+ , I^-) et quelques gouttes de solution de nitrate de plomb (Pb^{2+} , 2NO_3^-). Écrire l'équation de la réaction de précipitation de l'iodure de plomb et donner la constante de cet équilibre à 25°C.
3. En déduire ce qu'il se passe lorsqu'on chauffe le tube à essai précédent.
4. Lorsqu'on le refroidit, on observe « une pluie d'or » : interpréter.

Données : Masse molaire de l'iodure de plomb (II): $M(\text{PbI}_2) = 461$ g.mol⁻¹.

Exercice 7 : Influence de la température et de la pression sur la solubilité du dioxyde de carbone

On s'intéresse à la solubilité du dioxyde de carbone dans une boisson gazeuse et dans un lac.

1. Cas d'une boisson gazeuse.

Les bulles de champagne sont dues au dioxyde de carbone dissous dans la boisson.

On se propose d'utiliser la loi de Henry :

$$P_i = H_{ij} \cdot C_i$$

(i correspond au soluté et j au solvant). A 25°C : $H_{ij} = 29$ bar.L.mol⁻¹.

- a. On considère une bouteille d'un litre de champagne à 25°C sous 2,5 bar. Déterminer la masse de dioxyde de carbone dissoute.
 - b. Quel volume de gaz peut s'échapper ?
 - c. Expliquer pourquoi il n'est pas recommandé de laisser une bouteille de champagne dans une voiture en plein été de manière prolongée.
2. Cas d'un lac niché dans le cratère d'un volcan.

En 1986, une éruption de dioxyde de carbone dissout dans un lac volcanique provoque la mort par asphyxie de 1746 personnes au Cameroun près du lac de Nyos. La profondeur du lac, sa situation dans un cratère volcanique et le climat tropical sont les ingrédients de la terrible catastrophe. Utiliser vos connaissances sur la solubilité des gaz dans les liquides pour faire des hypothèses qui expliqueraient la catastrophe.

Exercice 8 : Influence du pH sur la solubilité du dioxyde du sulfure d'argent

On veut dissoudre du sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ ($\text{p}K_s = 50$) dans une solution aqueuse dont on peut faire varier le pH. On suppose la solution saturée en $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$. On donne les $\text{p}K_a$ successifs de H_2S : $\text{p}K_{a1} = 7$; $\text{p}K_{a2} = 13$.

La conservation de la matière appliquée à l'élément soufre s'écrit :

$$s = [\text{S}_2^{2-}]_{eq} + [\text{HS}^-]_{eq} + [\text{H}_2\text{S}]_{eq}$$

1. Ecrire la réaction de dissolution du sulfure d'argent dans l'eau. Exprimer la solubilité s de $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$, pour une solution saturée, en fonction de $[\text{Ag}^+]_{eq}$. En déduire l'expression de s en fonction $h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$ et des différentes constantes K_s , K_{a1} , K_{a2} . Commenter l'évolution de s en fonction du pH.
2. On cherche à représenter la fonction $\log s = f(\text{pH})$ en repérant des domaines de pH dans lesquels elle est linéaire.
 - a) Définir les domaines de prédominance à 10% des espèces $[\text{S}_2^{2-}]_{eq}$, $[\text{HS}^-]_{eq}$ et $[\text{H}_2\text{S}]_{eq}$.
 - b) En déduire les expressions affines de $\log s = f(\text{pH})$ dans ces domaines.
 - c) Tracer la courbe $\log s = f(\text{pH})$.
 - d) Écrire les réactions de dissolution de $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ ($\text{p}K_s = 50$) qui ont effectivement lieu à $\text{pH} = 14$; $\text{pH} = 9$; $\text{pH} = 2$ en tenant compte de l'espèce majoritaire soufrée dans ces domaines.