

TD 11 Dissolution - précipitation

Ex 1 : Déterminer la solubilité d'une espèce ionique



$$K_s = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2}{c^3} = \frac{s \times (2s)^2}{c^3} = \frac{4s^3}{c^3} = 10^{-6,3}$$

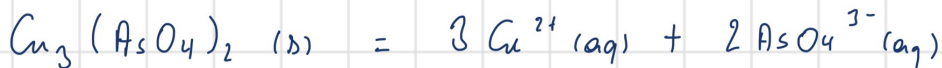
$$s = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2}{c^5} = \frac{(3s)^3 (2s)^2}{c^5} = \frac{108 s^5}{c^5}$$

$$s = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

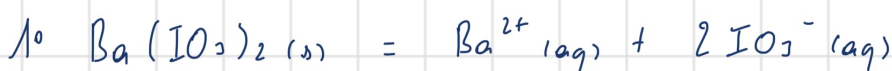
2° Solubilité molaire : $s = \frac{1,74}{468,3} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$K_s = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2}{c^5} = \frac{108 s^5}{c^5} = 7 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{p}K_s = -\log K_s = 10,2$$

Ex 2 : Solution saturée



$$K_s = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2}{c^3} = \frac{4s^3}{c^3}$$

$$s = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$2^{\circ} \quad n = \frac{m}{M} = \frac{3}{487} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Calculons la concentration théorique et comparons à la solubilité :

$$C = \frac{n}{V} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > s$$

On ne peut pas tout dissoudre, la solution sera saturée + solide restant

$$3^{\circ} \quad [\text{Ba}^{2+}] = s = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = [\text{Ba}^{2+}] \times V = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2s = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{IO}_3^-} = [\text{IO}_3^-] \times V = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$



$$\text{EI} \quad n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{EF} \quad n_0 - 2x_f \quad x_f \quad 2x_f$$

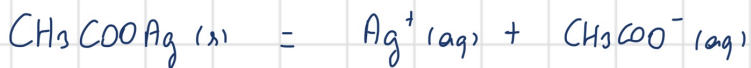
$$x_f = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Masse dissoute : } m_{\text{dissoute}} = 0,07 \text{ g}$$

$$\text{Masse non dissoute : } m_{\text{non dissoute}} = 2,93 \text{ g}$$

$$\text{Pourcentage de solide dissous : } \frac{0,07}{3} \approx 0,023 \text{ (2,3\%)}$$

Ex 3 : Précipitation ?



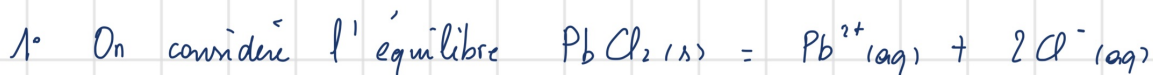
$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_0^2} = 10^{-pK_s} = 2,0 \cdot 10^{-3}$$

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} \times \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

1° $Q_1 = 3,3 \cdot 10^{-3} > K_s \rightarrow$ Précipitation

2° $Q_2 = 3,2 \cdot 10^{-4} < K_s \rightarrow$ Pas de précipitation

Ex 4 : Effet d'ions commun



Si on ajoute des ions Cl^- (ion commun) on augmente la concentration d'un produit donc selon Le Chatelier le système évolue pour consommer cet excès.

Déplacement d'équilibre vers la gauche donc formation de solide.

\rightarrow La dissolution diminue donc la solubilité diminue.

2° $K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{c_0^2}$ Si on ajoute Cl^- alors $[\text{Cl}^-]$ augmente mais K_s est constant donc $[\text{Pb}^{2+}]$ doit diminuer

\rightarrow Moins d'ions Pb^{2+} en solution donc moins de dissolution, la solubilité est réduite

3° Dans l'eau pure $K_s = 4s^3$ et $s = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dans NaCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $K_s = s \times 1^2$ et $s = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Ex 5 : Solubilité des gaz dans l'eau

1° Loi de Henry : la concentration d'un gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz au-dessus du liquide

$$CO_2(g) = CO_2(aq) \quad K = \frac{a_{CO_2(aq)}}{a_{CO_2(g)}} = \frac{[CO_2] \frac{p^\circ}{c^\circ}}{p_{CO_2}}$$

constante de dissolution ($K = 1/H$)

$$[CO_2] = K \times p_{CO_2} \times \frac{c^\circ}{p^\circ} = 2,5 \cdot 10^{-2} \times \frac{39}{100} \times 10 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$2^\circ [H_2S] = K \times p_{H_2S} \times \frac{c^\circ}{p^\circ} = 1,0 \cdot 10^{-1} \times \frac{0,10}{100} \times 10 = 0,001 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

3° Le gaz le plus soluble est celui avec la plus grande constante de solubilisation
 \longrightarrow H_2S plus soluble que CO_2 car sa constante de Henry est plus élevée

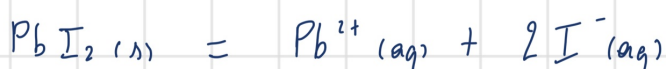
$$4^\circ s = 1,4 \text{ g} \cdot L^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \longleftarrow \text{ dans 1 bar}$$

Une augmentation de pression favorise la disparition de matière gazeuse donc la solubilité est plus grande.

Ex 6 : Loi pluie d'or de Berzelius

1° Relation de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$$\ln \frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



$$K_s = \frac{[Pb^{2+}][I^-]^2}{c^\circ^3} = \frac{4s^3}{c^\circ^3} = \frac{4 \times (0,29/461)^3}{c^\circ^3} = 1,0 \cdot 10^{-9}$$

\uparrow
à 25°C

$$\ln \frac{K_s(333)}{1,0 \cdot 10^{-9}} = -\frac{90 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{298} \right)$$

$$K_s(333) = 4,5 \cdot 10^{-8}$$

$$K_s(333) = \frac{4 \cdot 10^{-8}}{10^3}$$

donc

$$s = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

à 60°C



$$K = \frac{1}{K_s} = 1,0 \cdot 10^9$$

3° Enthalpie de dissolution $\Delta_r H^\circ > 0$ Endothermique

Si on chauffe on favorise le sens endothermique, dissolution de $\text{PbI}_2(\text{s})$

4° Quand on refroidit on favorise le sens exothermique, il y a apparition de cristaux de $\text{PbI}_2(\text{s})$ de couleur jaune doré qui " tombent "

Ex 7 : Influence de la température et de la pression sur la solubilité du CO_2

$$1^\circ \text{ a) } [\text{CO}_2] = \frac{p_{\text{CO}_2}}{H} = \frac{2,5}{29} = 0,086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,086 \text{ mol} \quad \text{d'où} \quad m_{\text{CO}_2} = 3,8 \text{ g}$$

$$\text{b) } n_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_m} \quad \text{donc} \quad V_{\text{CO}_2} = 0,086 \times 24 = 2,1 \text{ L}$$

c) Température \nearrow donc $s \searrow$ et $p \nearrow$: bouclon saute !

2° Profondeur du lac : pression élevée, n_{CO_2} importante
Séisme + Température \nearrow , $s \searrow$, dégazage massif \rightarrow asphyxie

Ex 8 : Influence du pH



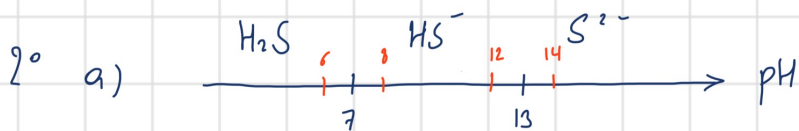
$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 2s \quad \text{donc} \quad s = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{2}$$

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

$$s = [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_{A2}} + 1 \right)$$

$$K_s = (2s)^2 \frac{s}{\frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{h}{K_{A2}} + 1} \quad \text{d'où} \quad s = \left(\frac{K_s}{4} \left(\frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{h}{K_{A2}} + 1 \right) \right)^{1/3}$$

Quand pH \searrow alors $[\text{H}_3\text{O}^+] \nearrow$ et $s \nearrow$



b) pH < 6 H_2S prédomine

$$s = \left(\frac{K_s}{4} \frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} \right)^{1/3}$$

$$\log s = -10 - \frac{2}{3} \text{pH}$$

8 < pH < 12 HS^- prédomine

$$s = \left(\frac{K_s}{4} \frac{h}{K_{A2}} \right)^{1/3}$$

$$\log s = -12,5 - \frac{1}{3} \text{pH}$$

$$\text{pH} = 14$$

S^{2-} prédomine

$$s = \left(\frac{K_{s1}}{4} \right)^{1/3} = -16,9$$

indépendant du pH

