

# CORRECTION

## Soutien 10 : Dissolution et précipitation

### Dissolution de composés moléculaires et de solides ioniques

• Lors de la mise en solution d'un composé dans l'eau, on observe une dispersion dans le solvant et une solvataion. On appelle cette réaction **une dissolution**. Le solide est dit **dissous**.

Il existe 2 principaux cas de dissolution :

□ **Cas de composés moléculaires** : Lors de la dissolution d'un composé moléculaire, il conserve sa structure et les molécules d'eau s'organisent autour de chaque molécule pour la solvater en faisant des interactions faibles avec elle (Interactions de Van der Waals, liaison hydrogène).

Exemples :  
Dissolution du dichlore gazeux dans l'eau :  $Cl_{2(g)} = Cl_{2(aq)}$   
Dissolution d'éthanol liquide dans l'eau :  $C_2H_5OH_{(l)} = C_2H_5OH_{(aq)}$   
Dissolution de sucre (saccharose) dans l'eau :  $C_{12}H_{22}O_{11(s)} = C_{12}H_{22}O_{11(aq)}$

□ **Cas de solides ioniques** : un solide ionique est un solide électriquement neutre constitué d'anions et de cations, dont la cohésion est assurée par l'interaction coulombienne. Le processus de solvataion d'un solide ionique se décompose en trois phases :

**Étape d'ionisation** : création d'une paire d'ion

**Étape de dissociation** : séparation de la paire d'ion

**Étape de solvataion** : établissement d'interactions attractives stabilisantes entre les ions et le solvant.

Exemple : Dissolution du chlorure de sodium  $NaCl_{(s)}$  dans l'eau :



Remarque : L'eau est un bon solvant pour la dissolution de solides ioniques car il est polaire, protique et dissociant (grande permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  amoindissant l'interaction coulombienne entre ions).

### Précipitation

• La réaction inverse d'une dissolution est appelée une **précipitation**.

Une **précipitation** est donc la formation d'un solide ionique ou moléculaire à partir de ses ions constitutifs dissous ou à partir de sa forme moléculaire dissoute.

Remarque : Dans la plupart des exercices de chimie des solutions, on s'intéresse à la dissolution ou à la précipitation des sels ioniques peu solubles. Nous nous placerons dans ce cadre.

• On appelle **constante de solubilité (ou produit de solubilité)  $K_s$**  d'un solide dans un solvant la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du solide dans le solvant considéré. Elle ne dépend que de la température.

On définit également le  $pK_s$  :  $pK_s = -\log K_s$

## Détermination de l'état final pour un système siège d'une réaction de précipitation ou de dissolution

### • Méthode pour prédire si un précipité est observé en solution

- 1) Écrire la réaction de dissolution du solide, de constante thermodynamique d'équilibre  $K_s$
- 2) Déterminer la valeur de  $Q_r$
- 3) Comparer  $Q_r$  et  $K_s$  :

Si $Q_r < K_s$	Si $Q_r > K_s$
<p><b>Le solide n'existe pas.</b> La solution contient des solutés dans l'état final mais elle n'est <b>pas saturée</b>.</p>	<p>Le solide se forme, les solutés sont consommés. <math>Q_r</math> diminue jusqu'à atteindre l'équilibre : <math>Q_r = K^\circ</math>. La solution est <b>saturée à l'état final</b>.</p>

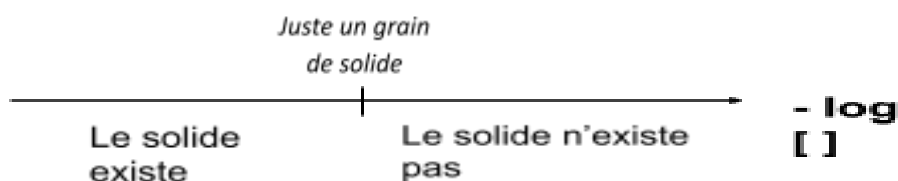
On dit que la solution est à la **limite de saturation** quand  $Q_r = K_s$  et qu'il n'y a **pas de solide présent**.

### • Diagramme d'existence d'un précipité

De façon analogue aux diagrammes de prédominance que nous avons vu pour les couples acide/base (qui sont des couples donneur/accepteur de  $H^+$ ) on peut tracer le diagramme d'existence d'un solide (en considérant qu'il s'agit d'un couple donneur/accepteur d'un ion).

#### Diagramme d'existence d'un précipité :

Diagramme qui délimite les domaines de concentration pour lesquels le solide existe ou n'existe pas (**domaine d'existence**). La **limite** entre les domaines correspond à la **présence d'un unique grain de solide**.

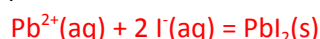


#### Application 1 – Précipitation de l'iodure de plomb

Considérons une solution de 100 mL contenant des ions  $Pb^{2+}_{(aq)}$  et  $I^-_{(aq)}$  aux concentrations  $[Pb^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[I^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Données :  $pK_s(PbI_2) = 9,0$ .

1. Écrire la réaction de précipitation de  $PbI_2$  (s).



2. Calculer sa constante d'équilibre.

$$K^\circ = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{10^{-pK_s}} = 10^{pK_s} = 10^9$$

3. Ce solide peut-il se former à partir de ces concentrations initiales ?

$$Q_r = \frac{c_0^3}{[Pb^{2+}][I^-]^2} = \frac{1}{1.0 \cdot 10^{-2} \cdot (1.0 \cdot 10^{-4})^2} = 10^{10}$$

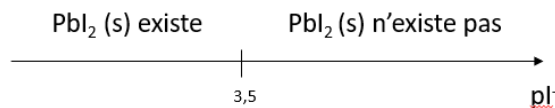
$Q_r > K$ , on se déplace donc dans le sens indirect. Il n'y a pas de formation de solide.

Attention, on ne compare pas ici  $Q_r$  avec  $K_s$  mais avec  $1/K_s$ , les données vu en cours sont alors fausses. Ou il faut prendre en compte la réelle réaction de précipitation.

4. Tracer le diagramme d'existence pour ce solide  $PbI_2$  (pour le couple  $PbI_2/Pb^{2+}$ ), tracé avec une concentration de travail en  $Pb^{2+}$   $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'apparition du premier grain de solide s'effectue pour la concentration en  $I^-$  :

$$[I^-] = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}} = \sqrt{\frac{10^{-9}}{1.0 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{10^{-7}} = 10^{-3.5} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$



Ce résultat est en accord avec le résultat de la question précédente.

### Solubilité :

• **Solubilité** : quantité de matière maximale d'un solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant pur, à une température donnée. Elle est notée  $s$  et s'exprime le plus souvent en mol/L.

• **Méthode pour déterminer la solubilité d'un solide lorsque seule la réaction de dissolution est à prendre en compte**

- 1) Écrire la réaction de dissolution du solide, de constante thermodynamique  $K_s$ .
- 2) On considère une solution d'eau pure de 1 L dans laquelle on a introduit le solide étudié en excès de sorte que **la solution soit saturée**. Dresser le tableau d'avancement correspondant, en y faisant apparaître la solubilité  $s$ .
- 3) Écrire la relation à l'équilibre :  $Q_r = K_s$
- 4) Résoudre cette équation pour déterminer la solubilité en mol/L

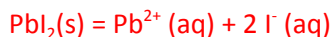
• La solubilité dépend :

- De la température (en général, la solubilité des solides augmente quand la température augmente – sauf pour le calcaire  $CaCO_3$  (s) !)
- De la présence en solution d'un ion constitutif du précipité (**effet d'ions communs**). Cet effet diminue la solubilité d'un composé.
- Des propriétés acido-basiques des ions constitutifs du précipité

## Application 2 – Calcul de solubilité

1. Calculer la solubilité de l'iodure de plomb dans l'eau pure à 25°C.

La réaction de dissolution du solide s'écrit :



On considère une solution d'eau pure de 1L dans laquelle on a introduit le solide étudié en excès de sorte que la solution soit saturée:

Le tableau d'avancement donne :

	$\text{PbI}_2(\text{solide})$	=	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{I}^{-}(\text{aq})$
<b>Etat initial</b>	n		0		0
<b>Etat final</b>	n-s		s		2 s

où s est la solubilité

Pour trouver s, on part de la relation  $Q_{\text{req}} = K^{\circ}$  :

$$K_s = \frac{s \cdot (2s)^2}{c^{\circ 3}} = \frac{4s^3}{c^{\circ 3}}$$

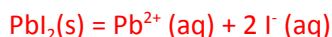
On peut ainsi trouver la solubilité :

$$s = \left( \frac{c^{\circ 3} K_s}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$$

On trouve ainsi  $s = 6,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2. Que devient la solubilité apparente s' de l'iodure de plomb dans une solution d'iodure de sodium NaI à  $c = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ?

La réaction de dissolution du solide s'écrit toujours :



On considère une solution d'eau pure de 1L dans laquelle on a introduit le solide étudié en excès de sorte que la solution soit saturée:

Le tableau d'avancement est dans le cas où on est dans une solution d'iodure de sodium NaI à  $c = 1.00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

	$\text{PbI}_2(\text{solide})$	=	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{I}^{-}(\text{aq})$
<b>Etat initial</b>	n		0		$1.00 \times 10^{-1}$
<b>Etat final</b>	n-s		s		$2s + 1.00 \times 10^{-1}$

La relation  $Q_r = K$  donne :

$$K_s = \frac{\frac{s' \cdot (2s' + 1.00 \cdot 10^{-1})^2}{V^2}}{c^{\circ 3}} = \frac{s'(4s'^2 + 0.2s' + 10^{-2})}{V^3 c^{\circ 3}} = \frac{4s'^3 + 0.2s'^2 + 10^{-2}s'}{V^3 c^{\circ 3}}$$

L'équation peut s'écrire :

$$4s'^3 + 0.2s'^2 + 10^{-2}s' = 10^{-9}V^3 c^{\circ 3}$$

On peut faire l'hypothèse que  $s' \ll 10^{-2}$ : donc  $4s'^3 \ll 0.2s'^2 \ll 10^{-2}s'$ , on a alors  $s' = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

L'hypothèse est vérifiée

La solubilité est bien diminuée par l'effet d'ions communs.

### Pour aller plus loin – Précipitations compétitives :

Pour déterminer l'état final dans le cas où plusieurs réactions de précipitations peuvent avoir lieu, il est possible d'utiliser une méthode similaire à ce qui a été vu pour la détermination du pH pour les réactions A/B.

#### • Méthode :

- 1) Identifier la **particule commune X** aux différents précipités pouvant se former.
- 2) Tracer une échelle verticale de pKs figurant les couples donneur/accepteur de X. Placer à gauche de l'axe les accepteurs de X et à droite les donneurs de X. Placer la particule échangée en bas à droite de l'axe.
- 3) Appliquer la méthode vue pour le pH pour déterminer l'état final.
- 4) Utiliser le critère de solubilité ou les diagrammes d'existence pour vérifier les hypothèses effectuées.

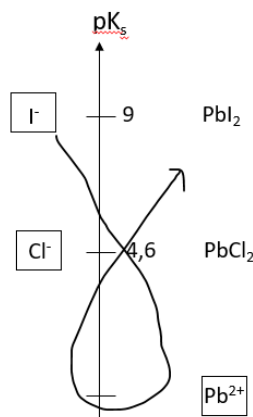
### Application 3 – Compétitions entre précipitations

On introduit dans 1 L d'eau,  $0,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions chlorure,  $0,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions plomb  $\text{Pb}^{2+}$  et  $0,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions iodure. Déterminer la composition finale du système.

$\text{Pb}^{2+}$  est la particule commune aux différents précipités pouvant se former :

- $\text{pKs}(\text{PbCl}_2) = 4,6$
- $\text{pKs}(\text{PbI}_2) = 9$

Les couples donneurs/accepteurs à considérer sont donc les couples  $\text{PbI}_2/\text{I}^-$  et  $\text{PbCl}_2/\text{Cl}^-$ . On les place sur une échelle de pKs et on place la particule échangée en bas à droite.

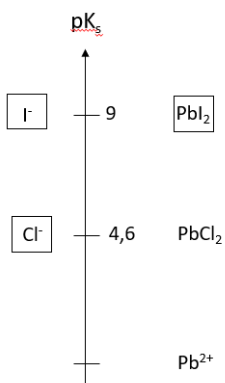


Il y a donc une réaction entre  $\text{Pb}^{2+} (\text{aq})$  et  $\text{I}^- (\text{aq})$  dont le  $K^\circ > 1$ . On la traite comme si elle était quantitative.

	$Pb^{2+}(aq)$	+	$2 I^{-}(aq)$	=	$PbI_2(s)$
Etat initial	$0.2 * 10^{-2}$		$0.5 * 10^{-2}$		0
Etat final	$\epsilon$		$0.1 * 10^{-2}$		$0.2 * 10^{-2}$

La nouvelle solution initiale (V=1L) a pour quantité de matière des différents constituants :

- $n_{Pb^{2+}(aq)} = 0 \text{ mol}$
- $n_{I^{-}(aq)} = 0.1 * 10^{-2} \text{ mol}$
- $n_{PbI_2(s)} = 0.2 * 10^{-2} \text{ mol}$
- $n_{Cl^{-}(aq)} = 0.5 * 10^{-2} \text{ mol}$



Il n'y a pas de réaction pour lesquelles  $K^{\circ} > 1$ .

La RP est :  $I^{-}(aq) + PbI_2(s) = PbI_2(s) + I^{-}(aq)$   $K^{\circ} = 1$

Il faut vérifier que  $PbCl_2(s)$  ne précipite pas.

$$[Pb^{2+}(aq)] = (c^{\circ})^3 \frac{K_s(PbI_2(s))}{[I^{-}(aq)]^2} = \frac{10^{-9}}{(10^{-3})^2} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

On peut ainsi calculer le quotient réactionnel pour la réaction de précipitation de  $PbCl_2$ .

$$Q_r = \frac{[Pb^{2+}][Cl^{-}]^2}{(c^{\circ})^3} = \frac{10^{-3} * 5 * 10^{-3}}{1^3} = 5 * 10^{-6}$$

On a bien  $Q_r < K_s$  : il n'y a donc pas formation de  $PbCl_2$  et il n'y a pas d'autres précipité que  $PbI_2(s)$ .

Donnée : à 25°C,  $pK_s(PbCl_2) = 4,6$