

TD24 : Réactions de dissolution et de précipitation

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

▷ Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique : TLB1,3

▷ Prévoir l'état de saturation d'une solution : TLB2,3,4, ex1,3,5

▷ Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues : TLB5, ex1,2

▷ Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable pertinente : ex1,2,3,4

▷ Utiliser les diagrammes d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires : ex1,4

1 Tester les bases

TLB1 : Solubilité du diiode

Le diiode solide est soluble dans l'eau. Lorsque la solution est saturée, l'équilibre suivant est établi : $I_{2(s)} = I_{2(aq)}$. La constante d'équilibre associée à cette équation est $K_1 = 1,3 \times 10^{-3}$.

Calculer la solubilité s du diiode dans l'eau pure à 25°C.

TLB2 : Diagramme d'existence de l'iodure d'argent

Des ions iodure $I_{(aq)}^-$ sont introduits dans une solution de nitrate d'argent ($Ag_{(aq)}^+; NO_3^-(aq)$) initialement à $c_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne $pK_s(AgI_{(s)}) = 15,2$.

Construire le diagramme d'existence de $AgI_{(s)}$ (on prendra un axe gradué en pI).

TLB3 : Dissolution d'un solide

On introduit une masse m_0 de $AgCl_{(s)}$ ($M = 143 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K_s = 2 \times 10^{-10}$) dans un volume $V = 1\text{L}$ d'eau. Le solide se dissout-il entièrement ? Si non, déterminer la masse de solide non dissous.

1. Premier cas : $m_0 = 1 \text{ mg}$;
2. Second cas : $m_0 = 10 \text{ mg}$.

TLB4 : Effet d'ion commun

1. Déterminer la solubilité de l'iodure de plomb (II) ($M = 461 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $pK_s = 9,0$) dans l'eau pure.

2. Déterminer la solubilité de l'iodure de plomb (II) dans une solution d'iodure de sodium ($Na_{(aq)}^+, I_{(aq)}^-$) à $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Commenter.

TLB5 : Constantes d'équilibre

L'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)}$ est la principale composante minérale de l'émail dentaire.

1. Écrire la réaction de dissolution de l'émail des dents en présence de plaque dentaire (pH= 5,6). Calculer la constante d'équilibre associée.

2. Les dentifrices "au fluor" contiennent du fluorure de sodium $NaF_{(s)}$ et contribuent à la prévention des caries grâce à la formation d'une couche d'émail moins soluble, la fluorapatite, de formule $Ca_5(PO_4)_3F_{(s)}$. Écrire la réaction de formation de fluorapatite à partir d'ions à pH= 5,6 et calculer la constante d'équilibre associée.

Données :

$pK_{s1}(Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)}) = 58$; $pK_A(H_3PO_{4(aq)}) = 2,1; 7,2; 12,4$; $pK_{s2}(Ca_5(PO_4)_3F_{(s)}) = 60$.

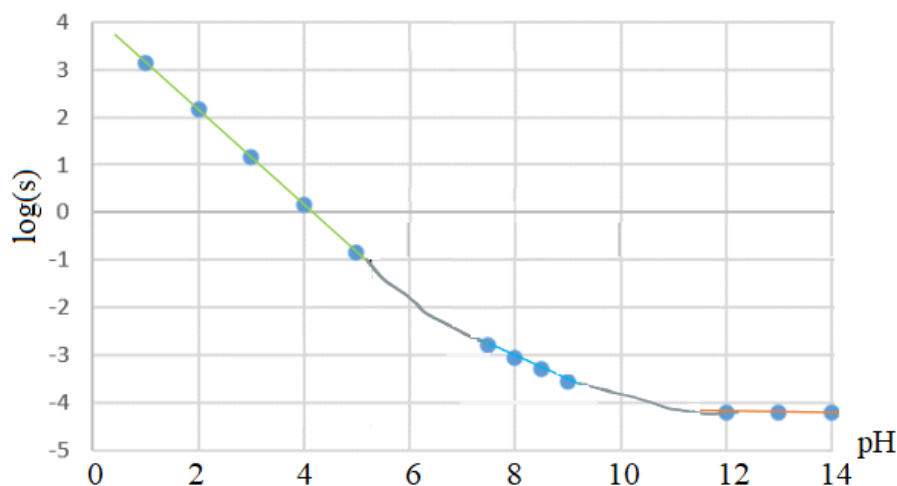
2 Exercices

Exercice 1 : Solubilité du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium CaCO_3 est le constituant principal des roches calcaires.

1. Déterminer la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau pure, en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate.

2. La prise en compte des propriétés acido-basiques de l'ion carbonate en solution aqueuse permet de tracer la courbe $\log(s)=f(\text{pH})$, où s est la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.



- Exprimer s en fonction des concentrations en $\text{CO}_{2(aq)}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} .
- En déduire l'expression de s en fonction de $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $K_{a,1}$ et $K_{a,2}$.
- Interpréter l'allure de la courbe $\log(s)=f(\text{pH})$.

Données : $\text{p}K_s = 8,4$; $\text{p}K_{a,1}(\text{CO}_{2(aq)}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{p}K_{a,2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Exercice 2 : Solubilité du carbonate de calcium (CCINP 2021)

L'eau contient de nombreux ions dissous parmi lesquels figurent les ions calcium en partie responsables de la formation de tartre. Lorsque l'eau est calcaire, le contact direct de la résistance chauffante d'un chauffe-eau avec l'eau favorise la formation de tartre qui se dépose sur la résistance et altère sa performance.

On s'intéresse à la solubilité s du carbonate de calcium (composé majoritaire du calcaire) dans l'eau.

Le produit de solubilité du carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ à 298K vaut $K_s = 10^{-8,4}$. On donne $\text{p}K_a(\text{CO}_{2(aq)}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

- Écrire l'équation de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau.
- Donner l'expression du produit de solubilité K_s du carbonate de calcium.
- Justifier que, pour $7,4 < \text{pH} < 9,3$, la solubilité s du carbonate de calcium est telle que $s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}$ et $s \approx [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}$.
- En déduire l'expression de $\text{ps}=f(\text{pH})$ pour $7,4 < \text{pH} < 9,3$.

On fournit les graphes suivants :

- le graphe du cologarithme décimal de la solubilité $p_s = -\log(s)$ du carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ en fonction du pH à 298K ;

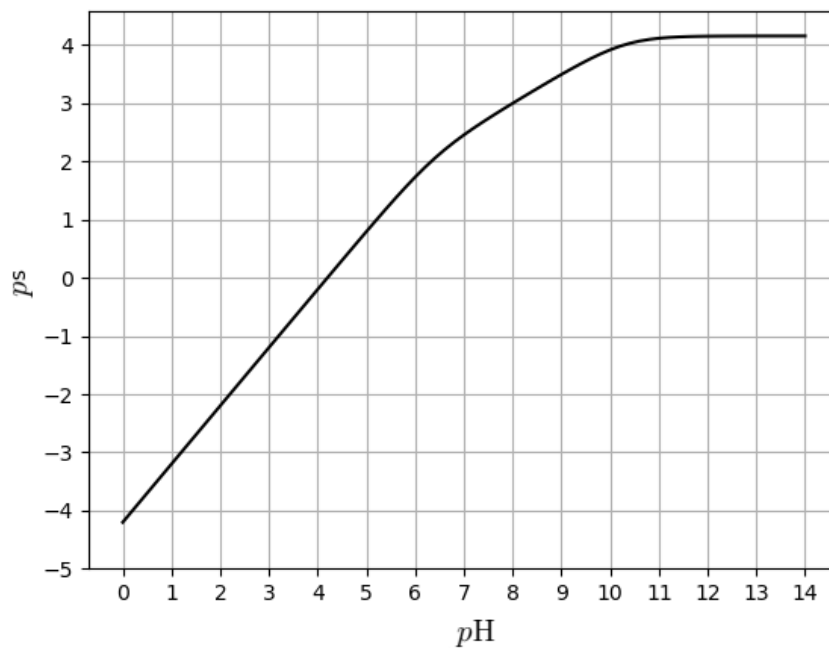


FIGURE 1 – Évolution du p_s de CaCO_3 en fonction du pH à $T = 298\text{K}$

- le graphe du cologarithme décimal de la solubilité p_s du carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ en fonction du pH pour différentes températures ;

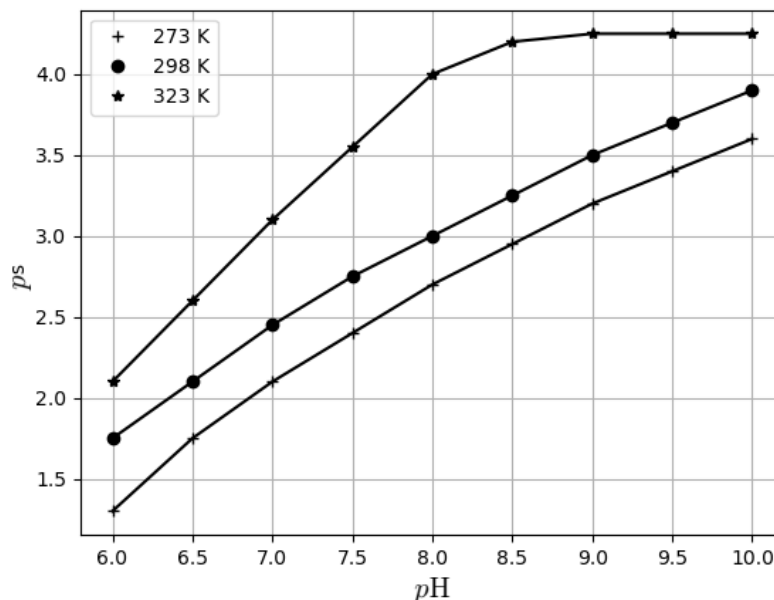


FIGURE 2 – Évolution du p_s de CaCO_3 en fonction du pH pour différentes températures

5. Vérifier la cohérence du résultat précédent avec le graphe fourni sur la figure 1.

6. Dans la cuve d'un chauffe-eau, comment évolue le dépôt de calcaire lorsque le pH augmente ? Justifier.

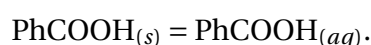
7. Pour nettoyer le dépôt de calcaire sur la résistance électrique chauffante d'un chauffe-eau, faut-il utiliser une solution acide ou basique ? Justifier.

8. Dans la cuve d'un chauffe-eau, comment évolue le dépôt de calcaire lorsque la température augmente ? Justifier.

Exercice 3 : Solubilité de l'acide benzoïque (CCS 2020)

L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire ayant pour code E210. Un conservateur empêche la multiplication et le développement de certaines bactéries. Grâce aux additifs de conservation, les aliments ont des dates de péremption plus longues. L'acide benzoïque est notamment utilisé dans les jus de fruit pour lesquels les industriels préconisent une concentration d'acide benzoïque d'environ $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

On s'intéresse à la réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau :



1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des activités des différentes espèces. Que valent ces activités ?

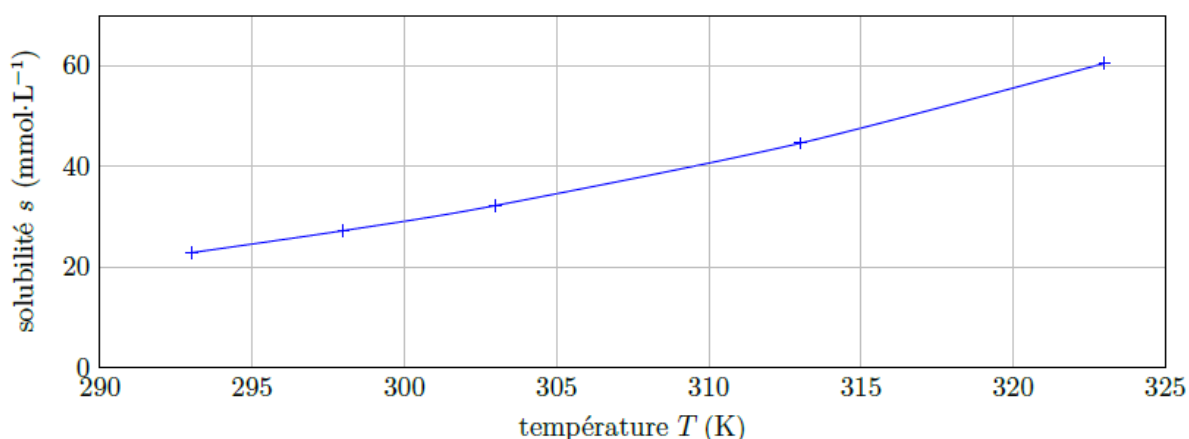


FIGURE 3 – Influence de la température sur la solubilité de l'acide benzoïque

2. À 25°C , justifier que la préconisation d'une concentration en acide benzoïque de $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ne pose aux industriels aucun problème de dissolution de l'acide benzoïque.

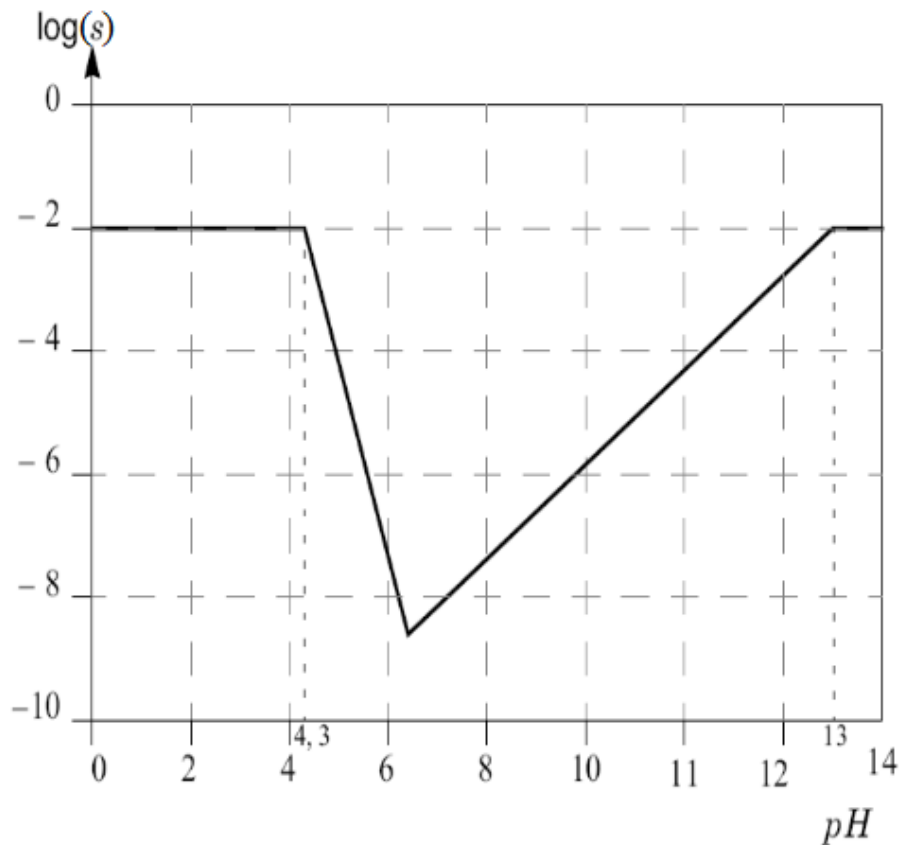
Données :

Radical phényl (Ph-) : C_6H_5- ;

$M_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2} = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Hydroxyde amphotère

En solution aqueuse, le cation Cr^{3+} (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ et un ion complexe soluble $\text{Cr}(\text{OH})_{4(aq)}^-$. En solution, la solubilité de l'hydroxyde de chrome peut s'écrire $s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_{4(aq)}^-]$. On donne ci-dessous la courbe décrivant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH, pour une concentration totale c_0 en chrome (III).



1. Pourquoi peut-on parler pour $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ d'hydroxyde amphotère ?
2. À une solution d'ions chrome (III) de concentration c_0 on ajoute progressivement une solution de soude (suffisamment concentrée pour que la dilution puisse être négligée). À l'aide du diagramme $\log(s)=f(\text{pH})$, décrire ce que l'on observe.
3. Montrer que le diagramme de solubilité permet de placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr^{3+} et de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?
4. Quelle est la valeur de c_0 ?
5. Définir le produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.

Exercice 5 : Obtention de cristaux de chlorure de sodium par évaporation d'eau de mer

Le chlorure de sodium NaCl peut être obtenu à partir d'eau de mer par évaporation (sel marin). La composition moyenne de l'eau de mer pour une salinité de $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ correspond à $27,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en chlorure de sodium et $3,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en chlorure de magnésium. Le sel de mer est obtenu par évaporation de l'eau sous l'action conjuguée du soleil et du vent.

1. Commenter le fait que la salinité de l'eau de mer est supérieure à la concentration en masse en chlorure de sodium.
2. Calculer la concentration en quantité de matière moyenne en chlorure de sodium dans l'eau de mer.
3. On considère une solution à $27,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en chlorure de sodium dans de l'eau pure.
 - a) Déterminer le pourcentage de diminution volumique pour obtenir l'apparition du

premier cristal.

Le pourcentage de diminution volumique correspond à $(V_{\text{initial}} - V_{\text{limite}})/V_{\text{initial}}$, où V_{initial} est le volume initial de la solution et V_{limite} le volume de celle-ci lors de l'apparition du premier cristal.

b) Déterminer le pourcentage de diminution volumique pour avoir précipitation à 80%. Quel pourrait être l'intérêt de ne pas évaporer toute l'eau ?

c) Sachant que l'eau de mer contient aussi en proportions non négligeables ($3,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) du chlorure de magnésium MgCl_2 , comment sont modifiés qualitativement les pourcentages de diminution volumique ? Comment nomme-t-on un tel effet ?

Données : $K_s(\text{NaCl}) = 36,0$ à 25°C ; $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.