

CTM – Chapitre G Exercice

Réactions de précipitation et de dissolution

Énoncé 1 – Mélange de solutions

On dispose de deux solutions aqueuses :

- une solution aqueuse à $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfate de disodium $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ qui est un sel très soluble ;
- une solution aqueuse à $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrate d'argent $\text{AgNO}_3(\text{s})$ qui est un sel très soluble.

On mélange 10 mL de la première solution avec 10 mL de la deuxième solution.

Est-ce que du sulfate d'argent (I) $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ précipite, sachant que le produit de solubilité de ce solide vaut $1,5 \cdot 10^{-5}$?

Indications :

- poser une notation explicite pour toutes les grandeurs utiles ;
- on détermine, avant toute chose, les concentrations des différentes espèces dans les solutions avant mélange ;
- on tient compte de l'effet de dilution dans la solution finale dû au mélange des deux solutions.

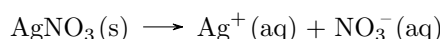
Corrigé

$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ est un sel très soluble donc il se dissout totalement selon l'équation-bilan :



Si on note c_1 la concentration de la solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$, on a donc dans cette solution, avant mélange, des concentrations c_1 en ions $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ et $2c_1$ en ions $\text{Na}^+(\text{aq})$.

$\text{AgNO}_3(\text{s})$ est un sel très soluble donc il se dissout totalement selon l'équation-bilan :



Si on note c_2 la concentration de la solution de $\text{AgNO}_3(\text{s})$, on a donc dans cette solution, avant mélange, une concentration c_2 en ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{NO}_3^-(\text{aq})$.

On mélange $V_1 = 10 \text{ mL}$ de la première solution avec $V_2 = 10 \text{ mL}$ de la deuxième solution.

On a donc les concentrations initiales dans le mélange :

- $[\text{Na}^+]_i = 2 \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- $[\text{SO}_4^{2-}]_i = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- $[\text{Ag}^+]_i = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- $[\text{NO}_3^-]_i = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

L'équilibre de dissolution de $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ est :



On a donc pour quotient de réaction : $Q_r = ([\text{Ag}^+])^2 [\text{SO}_4^{2-}]$.

Le quotient de réaction initial vaut donc :

$$Q_{r,i} = ([\text{Ag}^+]_i)^2 [\text{SO}_4^{2-}]_i = (2,0 \cdot 10^{-2})^2 \times 2,0 \cdot 10^{-2} = 8,0 \cdot 10^{-6} < K_s = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

Il n'y a donc pas précipitation de sulfate d'argent (I). Les concentrations finales dans le mélange sont donc égales aux concentrations initiales.

Énoncé 2 – Précipitations concurrentes

On dispose d'une solution aqueuse de concentrations en ions iodure et chlorure égales à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. On étudie l'apparition des précipités d'iodure d'argent AgI et de chlorure d'argent AgCl en fonction de la concentration en ions argent (I) ajoutés à la solution précédente.

Données :

- AgCl(s) : $\text{AgCl(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ et, à 25°C , $pK_{s1} = 10$;
- AgI(s) : $\text{AgI(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$ et, à 25°C , $pK_{s2} = 16$.

1. Déterminer les valeurs des constantes de solubilité de chacun des deux précipités.
2. On ajoute progressivement les ions argent (I) dans la solution. Déterminer les expressions puis les valeurs de la concentration en ion Ag^+ lorsque chacun des deux solides précipite.
3. Quel est le solide le moins soluble ?
4. Établir le diagramme d'existence des deux précipités en fonction de $p\text{Ag}$.
5. Quand on ajoute progressivement les ions argent (I), un premier solide précipite, puis le second. À la frontière d'existence du second solide, quelle est la concentration résiduelle de l'anion correspondant au premier solide ?

Corrigé

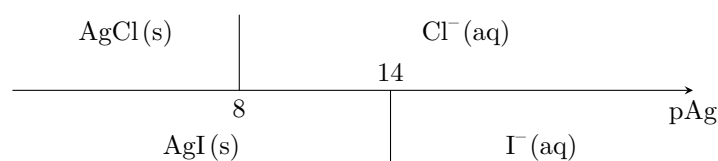
1. De façon générale, on a : $K_s = 10^{-pK_s}$. Donc :

- $K_{s1} = 1,0 \cdot 10^{-10}$
- $K_{s2} = 1,0 \cdot 10^{-16}$

2. À la frontière d'existence du solide AgCl, on considère que $[\text{Cl}^-]_{eq} = [\text{Cl}^-]^* = C_{travail} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Or, à la frontière, l'équilibre est formé donc : $K_{s1} = [\text{Cl}^-]_{eq}[\text{Ag}^+]_{eq}$. Si on note $[\text{Ag}^+]_1^*$ la concentration en ion argent (I) à la frontière d'existence de AgCl, on en déduit : $K_{s1} = C_{travail}[\text{Ag}^+]_1^*$ puis $[\text{Ag}^+]_1^* = \frac{K_{s1}}{C_{travail}} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

De même, à la frontière d'existence du solide AgI : $[\text{Ag}^+]_2^* = \frac{K_{s2}}{C_{travail}} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$.

3. Dans les conditions de travail de l'énoncé, le solide le moins soluble est donc AgI puisque c'est celui qui précipite pour la plus faible concentration en ions argent (I).
4. Sur le diagramme, les frontières sont représentées sur un axe gradué en $p\text{Ag} = -\log([\text{Ag}^+])$. On obtient donc :



5. AgI précipite en premier, AgCl en second. À la frontière d'existence de AgCl, les deux solides existent et les deux équilibres sont formés. À la frontière d'existence de AgCl, on a donc : $[\text{Ag}^+]_{eq} = [\text{Ag}^+]_1^* = \frac{K_{s1}}{C_{travail}}$ et $K_{s2} = [\text{I}^-]_{eq}[\text{Ag}^+]_{eq}$. On en déduit qu'à la frontière d'existence de AgCl, la concentration résiduelle en ions iodure est :

$$[\text{I}^-]_{eq} = \frac{K_{s2}}{\frac{K_{s1}}{C_{travail}}} = \frac{K_{s2}}{K_{s1}} C_{travail} = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}.$$