

# CHIMIE DES SOLUTIONS

## RÉSUMÉ - PRÉCIPITÉS - L'ESSENTIEL À RETENIR

### I. PRÉCIPITÉS

Si phase solide en solution :

→ **solution saturée** (si on ajoute solide, il ne se dissout pas)

→ **précipité suite à une réaction**

Exemple de précipitation :  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$

Exemple de dissolution :  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$

- **Définition solubilité : Quantité de solide qu'on a dû dissoudre pour obtenir 1 L de solution saturée**

S : en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ou  $S_m$  : en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Si **S < 0,1 mol·L<sup>-1</sup>** → **peu soluble**

Si **S < 0,01 mol·L<sup>-1</sup>** → **insoluble**

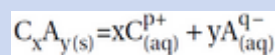
Si **S > 0,1 mol·L<sup>-1</sup>** → **soluble**

Généralités :

- sels de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  : solubles (alcalins)
- sels de  $\text{NH}_4^+$  : solubles (ammonium)
- nitrates  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{ClO}_3^-$ , chlorates,  $\text{ClO}_4^-$ , perchlorates : solubles
- hydroxydes  $\text{HO}^-$  : insolubles (sauf alcalins, baryum)

→  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  peu soluble

- halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) : solubles sauf halogénures d'argent, mercure (Hg), plomb
- carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ , phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  : insolubles sauf avec alcalins et ammonium
- sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  : solubles sauf sulfates de Ca, Ag, Ba, Hg, Pb → insolubles



- **Dissolution d'un solide ionique**

Rappel :  $\Delta rG^\circ = -RT \ln(K_s)$  avec **Ks le produit de solubilité** :  $K_s = [Cp^+]^{x_{eq}} \times [Aq^-]^{y_{eq}}$

- Exemples :

	$AgCl(s)$	$\rightleftharpoons$	$Ag^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
État initial :	$n_0$		0		0
Équilibre :	$n_0 - \zeta_{eq} > 0$		$\zeta_{eq}$		$\zeta_{eq}$
Concentration :	/		s		s

$\rightarrow K_s = S^2$

$\rightarrow S = \sqrt{K_s}$

Ex :  $K_s = 2 \times 10^{-10} \rightarrow S = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

	$BaF_2(s)$	$\rightleftharpoons$	$Ba^{2+}(aq)$	+	$2 F^-(aq)$
État initial :	$n_0$		0		0
Équilibre :	$n_0 - \zeta_{eq} > 0$		$\zeta_{eq}$		$2 \zeta_{eq}$
Concentration :	/		s		2s

$\rightarrow K_s = [Ba^{2+}][F^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$

$\rightarrow S = \sqrt[3]{(K_s / 4)}$

*NB: au concours on demande surtout de savoir retrouver s et Ks à partir des données donc c'est important de bien comprendre cette partie.*

- Effet d'ion commun  $\rightarrow$  toujours diminution de la solubilité**

Ex : On dissout AgCl dans de l'eau salée ( $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

	$\text{AgCl(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
État initial :	$n_0$		0		$n_0(\text{Cl}^-)$
Équilibre :	$n_0 - \zeta_{\text{eq}}$		$\zeta_{\text{eq}}$		$n_0(\text{Cl}^-) + \zeta_{\text{eq}}$
Concentration :	/		$S'$		$c + S'$

$$\rightarrow K_s = S' \times (c + S')$$

Méthodes pour calculer S :

1. Résoudre équation 2e degré (*c'est un peu long et pas conseillé pour le concours*)

2. Hypothèse

Comme  $K_s = 2 \times 10^{-10}$ , on attend à  $S' \ll C$

$$\rightarrow K_s \approx S' \times C$$

$$\rightarrow S' = 2 \times 10^{-10} / 0,5 = 4 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$\rightarrow$  on a bien  $S' \ll C$

Autre exemple : on mélange deux sels solubles = possibilité qu'un sel insoluble apparaisse : précipitation ou non ?

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , dans 50 mL d'eau

KI à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , dans 50 mL d'eau

$V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$

Formation de  $\text{PbI}_2$  ?  $2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbI}_2(\text{s})$

On peut l'écrire dans l'autre sens pour se servir directement de  $K_s$  :

	$\text{PbI}_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$
État initial (mol) :	0		$5 \times 10^{-3}$		$5 \times 10^{-3}$
Équilibre :	$\zeta_{\text{eq}}$		$5 \times 10^{-3} - 2\zeta_{\text{eq}}$		$5 \times 10^{-3} - \zeta_{\text{eq}}$
Concentration :	/				
			$\frac{5 \times 10^{-3} - 2\zeta_{\text{eq}}}{0,1}$		$\frac{5 \times 10^{-3} - \zeta_{\text{eq}}}{0,1}$
$K_s = 1,8 \times 10^{-8}$					

- Est-ce qu'il y a précipitation ? On utilise le quotient réactionnel à l'état initial (*comme en Term*)

$$Q_r = [\text{I}^-]_i^2 \times [\text{Pb}^{2+}]_i = \left(\frac{5 \times 10^{-3}}{0,1}\right)^2 \times \frac{5 \times 10^{-3}}{0,1} = 1,25 \times 10^{-4}$$

$Q_r > K_s \rightarrow$  déplacement équilibre en sens inverse  $\rightarrow$  précipitation

- Calcul des concentrations à l'équilibre

*NB : En règle générale, quand on considère une réaction totale on considère que la concentration en réactif est nulle or en réalité il reste une quantité infime de réactif et dans cet exercice on cherche à calculer cette concentration.*

La faible constante de solubilité laisse penser à une réaction totale (en sens inverse, la constante de précipitation est très grande). En première approximation, le réactif limitant est entièrement consommé. Ce n'est pas tout à fait vrai.

$$K_s = ()^2 \times () \text{ avec } x = \zeta_{\text{eq}}/0,1$$

on pose  $\varepsilon =$

on suppose la réaction totale soit  $5 \times 10^{-2} - 2x = 0$

$\rightarrow x = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (espèce limitante)

$$K_s = (5 \times 10^{-2} - 2x)^2 \times (5 \times 10^{-2} - x) \quad \text{avec } x = \zeta_{\text{eq}}/0,1$$

on pose  $\varepsilon = 5 \times 10^{-2} - 2x$

on suppose la réaction totale soit  $5 \times 10^{-2} - 2x = 0$

$\rightarrow x = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (espèce limitante)

$$K_s = (\varepsilon)^2 \times 2,5 \times 10^{-2}$$

$$\varepsilon = \sqrt{(\quad)} = \sqrt{(7,2 \times 10^{-4})} = 8,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_s = (\varepsilon)^2 \times 2,5 \times 10^{-2}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\frac{1,8 \times 10^{-8}}{2,5 \times 10^{-2}}\right)} = \underline{\underline{\sqrt{(7,2 \times 10^{-4})}}} = 8,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\rightarrow [\text{I}^-] = \varepsilon = 8,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$