

## TD – Précipitation et dissolution

**Remarque** : exercice avec  $\star$  : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) [●○○] : difficulté des exercices

## I Calculs de solubilité \_\_\_\_\_ [●○○]

- 1 - On donne  $pK_s(\text{PbCl}_2) = 4,9$  dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$ . Ce solide se décompose en ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ . Déterminer la valeur de la solubilité de  $\text{PbCl}_{2(s)}$  dans l'eau pure.
- 2 - Comparer la solubilité précédente à celle du même solide, mais dans une solution contenant déjà des ions  $\text{Pb}^{2+}$  en concentration  $c_0 = 0,2 \text{ mol/L}$ .  
On utilisera à un moment donné l'hypothèse  $c_0 \gg s$ .
- 3 - Lorsqu'on dissout de l'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  jusqu'à saturation, la solution possède un pH égal à 10,5. En déduire le  $pK_s$  de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . On indique que les ions qui interviennent sont les ions magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  et hydroxyde  $\text{OH}^-$ .

## II Rupture d'équilibre \_\_\_\_\_ [●○○]

On considère la réaction de dissociation de l'oxyde d'argent :



Elle a lieu dans un réacteur de volume  $V = 2 \text{ L}$ , à température constante ( $98^\circ\text{C}$ ).

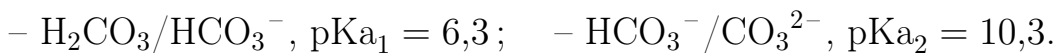
- 1 - On place initialement  $n_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{AgO}_{(s)}$ .  
Déterminer la composition dans l'état final.
- 2 - Même question si  $n_0 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

### III Réchauffement et acidification des océans [●●○]

Les activités humaines sont une source importante de rejet de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Ceci amplifie l'effet de serre et entraîne une augmentation de la température moyenne de l'atmosphère. Mais il y a également des conséquences sur les océans, que nous explorons dans cet exercice.

#### Pourquoi une acidification des océans

Les océans absorbent une proportion du  $\text{CO}_2(\text{g})$  contenu dans l'atmosphère. Plus il y en a dans l'atmosphère, plus il y en a dans les océans. Dans l'eau, le dioxyde de carbone est sous forme dissoute ou hydratée :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , que l'on notera  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ . Il s'agit d'un triacide :



1 - Construire le diagramme de prédominance associé à ces couples.

2 - Écrire l'équation de la réaction de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  avec l'eau.

Expliquer pourquoi l'augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère entraîne une acidification des océans.

#### Conséquence de l'acidification sur les espèces calcaires

Aujourd'hui le pH des océans est compris entre 8,1 et 8,3, mais les scientifiques s'attendent à une diminution de 0,3 environ dans cent ans.

Ceci a des conséquences fâcheuses pour certaines espèces comme les coraux. Ceux-ci sont hôtes de tout un écosystème, et sont faits d'un squelette de calcaire  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

On donne le produit de solubilité du calcaire :  $K_s = 10^{-8,4}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

3 - Dans cette question on ignore les propriétés basiques de l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Écrire la réaction de dissolution du calcaire dans l'eau.

Calculer alors la solubilité  $s$  du calcaire dans l'eau pure.

4 - La valeur expérimentale, pour de l'eau pure à  $\text{pH} = 7$ , est  $s = 3 \times 10^{-3}$  mol/L.

a - Expliquez qualitativement pourquoi on trouve une valeur différente de celle prédite à la question précédente.

b - Expliquez qualitativement pourquoi, dans la zone où  $\text{pH} \simeq 7$ , une diminution du pH de l'eau entraîne une augmentation de la solubilité du calcaire.

5 - On prend maintenant en compte les propriétés basiques de l'ion carbonate.

a - On introduit  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  en excès dans un volume  $V$  d'eau, et on note  $\xi_{\text{éq}}$  la quantité de matière de  $\text{CaCO}_3$  qui s'est dissoute à l'équilibre.

(i) Rappeler la définition de la solubilité  $s$ , ici de  $\text{CaCO}_3$ , en fonction de  $\xi_{\text{éq}}$  et de  $V$ .

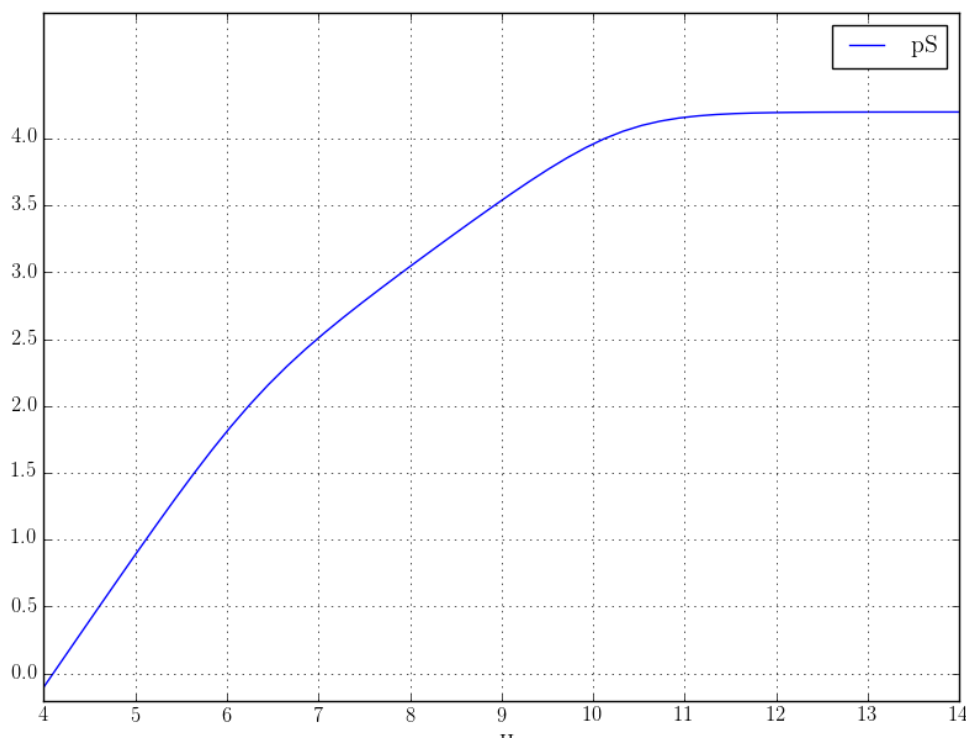
(ii) Exprimer  $s$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  à l'équilibre.

(iii) Exprimer  $s$  en fonction des concentrations des ions carbonates et de ses dérivés à l'équilibre.

- b** - On se place dans la zone de pH où la forme  $\text{HCO}_3^-$  est prédominante. On peut alors écrire la relation obtenue au point (iii) ci-dessus comme  $s \approx [\text{HCO}_3^-]$ . Établir alors l'expression de la solubilité  $s$  en fonction de  $K_s$ ,  $K_{A2} = 10^{-\text{p}K_{a2}}$ , et de  $h = 10^{-\text{pH}}$ .
- c** - Un calcul complet mène au graphique donné en fin d'énoncé, qui donne l'évolution de  $\text{pS} = -\log s$  en fonction du pH.  
Identifier trois zones dans ce graphique et les commenter en fonction de ce qui a été fait précédemment.
- d** - Pour un pH passant de 8 à 7,7, calculer à partir du graphique la quantité supplémentaire de calcaire dissous par litre d'eau.  
Expliquer le problème pour les coraux.

**Remarque** : C'est pour la même raison qu'on utilise du vinaigre blanc ou un autre acide pour désentarter une bouilloire (le tartre est du calcaire) : le calcaire est plus soluble en milieu acide.

### Solubilité du calcaire en fonction du pH :

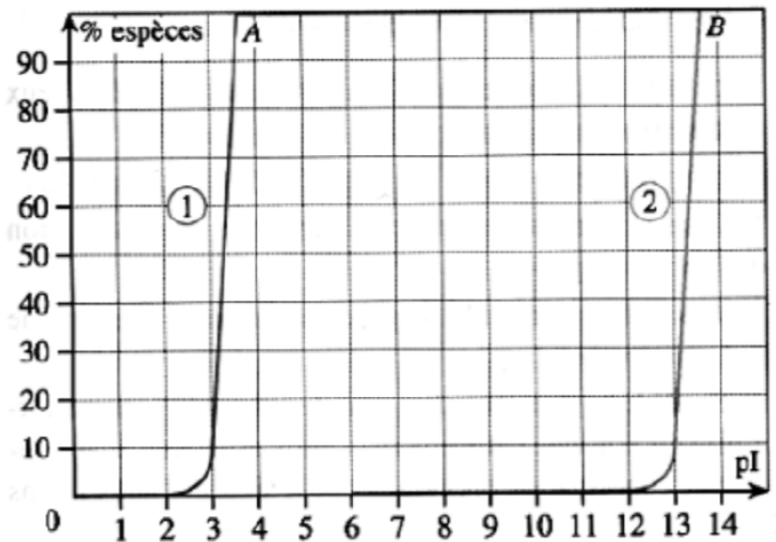


## IV Précipitation compétitive \_\_\_\_\_ [● ○ ○]

On dispose d'une solution contenant des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , tout deux en concentration  $c_0 = 0,10 \text{ mol/L}$ . On y verse progressivement une solution contenant des ions iodures. Si les concentrations sont suffisantes, deux précipités peuvent se former :  $\text{PbI}_2$  et  $\text{HgI}_2$ . On parle de précipitation compétitive.

On indique que le précipité  $\text{PbI}_2$  est jaune, alors que  $\text{HgI}_2$  est rouge-orangé. Lorsqu'on verse  $\text{I}^-$ , on voit d'abord apparaître un précipité rouge-orangé, puis un précipité jaune.

Le diagramme ci-contre donne l'évolution des fractions molaires en cations métalliques en fonction de  $\text{pI} = -\log[\text{I}^-]$ . Un point anguleux est caractéristique du phénomène de rupture d'équilibre et d'apparition ou de disparition d'un précipité.



- 1 - Identifier les deux courbes tracées parmi  $[\text{Pb}^{2+}]/c_0$  et  $[\text{Hg}^{2+}]/c_0$  (attention au sens dans lequel on se déplace dans le graphique lorsqu'on ajoute  $\text{I}^-$ , car  $\text{pI} = -\log[\text{I}^-]$ ).
- 2 - En déduire les produits de solubilité de  $\text{PbI}_2$  et  $\text{HgI}_2$ .

## V Influence du pH \_\_\_\_\_ [● ○ ○]

La solubilité (massique) de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  dans l'eau vaut  $S = 1,5 \text{ mg/L}$  à  $25^\circ\text{C}$ . On donne  $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{H}} = 1 \text{ g/mol}$ .

- 1 - Calculer le produit de solubilité.
- 2 - Calculer le pH qui correspond à la précipitation de l'hydroxyde ferreux.
- 3 - Prévoir comment la solubilité évolue dans une solution de soude à  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , puis la calculer.