

## Travail dirigé 10 : Solubilité et $K_{PS}$

### Notions vues :

- équilibre hétérogène
- notion de solubilité
- constantes d'équilibres ( $K_{PS}$ )
- quotient réactionnel (Q) et évolution du système
- principe de Lechatelier
- solubilité et ion commun
- solubilité et pH
- solubilité et complexe

### Exercices :

#### a) Equation de précipitation, solubilité et constante produit solubilité $K_{PS}$

1. Pour les systèmes suivants, compléter et pondérer les équations sachant que chaque solution est saturée en sel :

- $Ag_2S_{(s)}$
- $Ca_3(PO_4)_{2(s)}$
- $Zn(OH)_{2(s)}$

2. On mélange des solutions de :

- $NH_4Cl$  et  $Na_2CO_3$
- $Pb(NO_3)_2$  et  $K_2SO_4$
- Nitrate de baryum et sulfate d'ammonium
- Chlorure de fer(II) et sulfure d'ammonium

A partir du tableau de solubilité, pour chaque réaction écrire l'équation moléculaire de la réaction et si il y a précipitation écrire l'équation ionique.

3. Ecrire l'expression du produit de solubilité en fonction des concentrations à l'équilibre et en fonction de la solubilité pour les exemples de l'exercice 1.

4. Connaissant leur solubilité à 25°C, calculer le  $K_{PS}$  des composés suivants :

- $S_{AgI} = 1,2 \cdot 10^{-8} M$
- $S_{Ca_3(PO_4)_{2(s)}} = 1,14 \cdot 10^{-3} g/L$   
(R:  $1,44 \cdot 10^{-16}$  et  $7,26 \cdot 10^{-26}$ )

5. La concentration en ions  $Ag^+$  d'une solution saturée de  $Ag_2CrO_4$  est de  $1,3 \cdot 10^{-4} mol/L$  à 25°C. Calculer le  $K_{PS}$  de ce composé.

(R :  $10^{-12}$ )

6. Déterminer la solubilité à 25°C des composés suivants :

- $Cu(OH)_2$   $K_{PS} = 10^{-18,6}$
- $Ca_3(PO_4)_{2(s)}$   $K_{PS} = 10^{-26}$   
(R:  $3,97 \cdot 10^{-7} M$  et  $2,4 \cdot 10^{-6} M$ )

7. Classer par ordre décroissant de solubilité les composés suivants :

- $AgI$   $K_{PS} = 10^{-16,08}$

- b) AgCl  $K_{PS} = 10^{-9,75}$
- c) Mg(OH)<sub>2</sub>  $K_{PS} = 10^{-10,8}$
- d) Cu<sub>2</sub>S  $K_{PS} = 10^{-35,2}$
- e) Al(OH)<sub>3</sub>  $K_{PS} = 10^{-33,5}$

8. Soit deux solutions saturées : l'une en CaSO<sub>4</sub>, l'autre en BaSO<sub>4</sub>. Dans quelle solution la concentration en ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est-elle la plus élevée ?

$$K_{PS}(\text{CaSO}_4) = 10^{-4,62}$$

$$K_{PS}(\text{BaSO}_4) = 10^{-9,97}$$

(R: CaSO<sub>4</sub>)

### **b) Q et Kps**

9. On mélange 100 mL de chlorure de calcium 0,02M à 100 mL de sulfate de sodium 4.10<sup>-4</sup>M

a) Ecrire l'équation moléculaire de l'éventuelle réaction de précipitation.

b) Y a-t-il, compte tenu des concentrations, précipitation ?

$$K_{PS}(\text{CaSO}_4) = 10^{-4,62}$$

(R : non)

10. La solubilité du chlorate d'argent est 0,52 mol/L à 15°C. Si l'on mélange 100 mL d'une solution de chlorate de sodium et 100 mL d'une solution de nitrate d'argent, toutes deux à la concentration de 0,55 mol/L, se forme-t-il un précipité ?

(R : non)

11. Se forme-t-il un précipité dans une solution contenant 0,01 mol/L de nitrate de plomb et dans laquelle on réalise, en outre, une concentration en acide chlorhydrique 0,01mol/L ?

$$K_{PS} = 10^{-4,8}$$

(R : non)

### **c) Effet d'ions communs**

12. Quelle est la solubilité du chromate d'argent dans

a) l'eau pure

b) une solution de chromate de potassium 0,1 mol/L ?

$$K_{PS} = 10^{-11,95}$$

(R : a) 6,5 10<sup>-5</sup> M b) 1,7.10<sup>-6</sup> M)

13. On peut dissoudre 0,47g d'oxalate de magnésium dans 500 mL d'une solution contenant déjà de l'oxalate de sodium à la concentration de 2.10<sup>-3</sup> M. Quelle est la valeur du produit de solubilité de l'oxalate de magnésium ?

(R : 8,7.10<sup>-5</sup>)

14. Combien faut-il dissoudre de fluorure de sodium dans 200 mL d'eau pour que la solubilité du fluorure de baryum de cette solution soit réduite à 5.10<sup>-4</sup>M ?

$$K_{PS} = 10^{-5,98}$$

(R : 9.10<sup>-3</sup> mol)

#### **d) Solubilité et pH**

15. Quel est le pH d'une solution saturée en hydroxyde de magnésium ?

$$K_{PS} = 10^{-10,8}$$

(R : 10,5)

16. Quelle est la solubilité de l'hydroxyde de magnésium à pH=9 ?

$$K_{PS} = 10^{-10,8}$$

(R :  $1,58 \cdot 10^{-1} \text{M}$ )

17. L'eau de mer contient, entre autres, des ions  $\text{Mg}^{2+}$  ( $6 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ) et des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1,1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ). Pour récupérer le magnésium on le précipite sous forme d'hydroxyde en ajoutant une base à l'eau de mer. A quel pH faut-il opérer pour précipiter aussi complètement que possible le magnésium, sans précipiter le calcium sous forme de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ?

$$K_{PS (\text{Mg}(\text{OH})_2)} = 10^{-10,8}$$

$$K_{PS (\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 5,5 \cdot 10^{-6}$$

(R : à pH=12,35 il y aura  $6 \cdot 10^7$  fois moins d'ions magnésium qu'au départ)

18. Soit 2 solutions saturées : l'une en  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , l'autre en  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Dans quelle solution le pH est-il le plus élevé ?

$$K_{PS (\text{Zn}(\text{OH})_2)} = 10^{-12}$$

$$K_{PS (\text{Al}(\text{OH})_3)} = 3,7 \cdot 10^{-33}$$

(R :  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ).

#### **e) Précipitation sélective**

19. Soit une solution 0,225 M en  $\text{KCl}_{(\text{aq})}$  et 0,175 M en  $\text{KI}_{(\text{aq})}$ .

Est-il possible de séparer  $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$  de  $\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$  par précipitation à l'aide de  $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$  ? On supposera que « séparer » signifie que 99% d'un des ions sont amenés à précipiter sans que l'autre ne précipite.

$$K_{PS (\text{AgCl})} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{PS (\text{AgI})} = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

(R : oui).

20. Soit une solution qui est 0,05M en  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  et 0,025M en  $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ . Est-il possible de faire précipiter 99 % de l'un de ces ions en y ajoutant du  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  sans que l'autre ion métallique ne précipite ?

Quelle sera la concentration de  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  lorsque l'ion argent commencera à précipiter ?

$$K_{PS (\text{CaSO}_4)} = 9,1 \cdot 10^{-6}$$

$$K_{PS (\text{Ag}_2\text{SO}_4)} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

(R : C = 0,022M).

#### **f) Solubilité et complexation**

21. Dire sans faire de calcul dans quel cas la solubilité du sel est la plus grande

-  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  vert ( $\text{p}K_{PS} = 22,6$ ) ou  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  violet ( $\text{p}K_{PS} = 17$ )

-  $\text{MgCO}_3$  calcite dans  $\text{H}_2\text{O}$  ou dans  $\text{HCl}$

-  $\text{MgCO}_3$  calcite dans  $\text{H}_2\text{O}$  ou dans une solution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$

- $\text{CaCO}_3$  calcite dans l'eau froide ou dans l'eau chaude  
(La dissolution est exothermique)
- $\text{PbS}$  à  $\text{pH} = 1$  ou à  $\text{pH} = 2$
- $\text{AgCl}$  dans  $\text{NH}_3$  1M ou dans  $\text{KCN}$  1M  
Données : Cx avec  $\text{NH}_3$   $K_{d1} = 10^{-3,4}$  et  $K_{d2} = 10^{-7,4}$   
Cx avec  $\text{CN}^-$   $K_{d1} = 10^{-21,1}$   $K_{d2} = 10^{-21,9}$   $K_{d3} = 10^{-20,7}$

22. Comparer la solubilité de  $\text{AgBr}$  dans

- l'eau pure
- une solution de  $\text{AgNO}_3$  0,01 M
- une solution de  $\text{NH}_3$  1 M  
 $K_{PS} = 10^{-16,08}$   $K_{\text{compl Ag}(\text{NH}_3)_2} = 10^{+7,4}$   $K_{\text{compl Ag}(\text{NH}_3)} = 10^{+3,4}$   
(R:  $S = 10^{-8,04}$ ;  $8,3 \cdot 10^{-15}$ ;  $10^{-4,34}$  mol/L)

21. Quelle doit être la concentration en  $\text{NH}_3$  pour dissoudre le précipité obtenu à partir d'une solution  $10^{-3}$  M en  $\text{AgCl}$  ?

- $K_{PS} = 10^{-9,75}$   
(R.:  $1,7 \cdot 10^{-2}$  mol/L)

### Bibliographie :

P.Arnaud, *Cours de chimie physique*, Dunod, 2001.

P. Pirson, Bribosia A., Martin C., Tadino, *Chimie 6<sup>ème</sup> sciences générales*, De Boeck, 2002.

McQuarrie, Rock, *chimie générale*, De Boeck, 1992.

Module: *La dissociation des électrolytes forts en solution*, groupe de transition ULg.

J-F Dereux, *Exercices du cours de chimie générale*, 2000, 1<sup>er</sup> bac ULg.