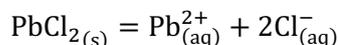


Corrigé exercice 16

PRÉCIPITATION DE CHLORURE DE PLOMB ?

On commence par écrire l'équation de réaction associée à la constante d'équilibre K_s de l'énoncé. Il s'agit de la dissolution du solide en ses ions constitutifs, soit :



1) On calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution et on le compare à K_s :

$$Q = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \times C_{\text{Cl}^{-}}^2}{c^{\circ 3}} = 0,01 \times 0,2^2 = 4 \cdot 10^{-4}$$

Comme $Q > K_s$, on prévoit une évolution dans le sens indirect, c'est-à-dire une précipitation.

La solution est saturée : le solide PbCl_2 précipite.

Lorsqu'une réaction se déroule dans le sens indirect, il est conseillé de la réécrire dans le sens direct, afin d'avoir des avancements positifs. Ceci revient à changer le signe des nombres stœchiométriques, donc d'inverser la constante d'équilibre.

On s'intéresse donc à la réaction de précipitation :



On réalise alors le tableau d'avancement (x est l'avancement volumique, x' sa valeur en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

	$\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$	$\text{Cl}_{(aq)}^{-}$	$\text{PbCl}_{2(s)}$
apporté	0,01	0,20	absent
équilibre	$0,01 - x'$	$0,20 - 2x'$	présent

(concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $x' = \frac{x}{c^{\circ}}$)

Remarque : Étant donné que le système comporte deux phases, la solution aqueuse et le solide PbCl_2 , chacun ayant son propre volume, il faudrait a priori faire un bilan en quantité de matière et non pas en concentration. Cependant, on ne dispose pas du volume de la solution ; on ne peut donc pas connaître les quantités de matière... On va donc uniquement s'intéresser à ce qui se passe en solution, d'où le bilan en concentrations ci-dessus. PbCl_2 n'étant pas en solution, sa concentration n'a pas de sens ; on se contente donc d'écrire s'il est présent ou absent.

On écrit alors la loi de l'équilibre chimique, ce qui conduit à :

$$K_s = (0,01 - x')(0,20 - 2x')^2$$

Le problème est que si on développe, on trouve une équation du troisième degré, compliquée à résoudre !

On remarque alors que $K \gg 1$, ce qui laisse penser que **la réaction de précipitation pourrait être quasi-totale**. Dans le cadre de cette **hypothèse**, on aurait quasi épuisement du réactif limitant, ici $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$, soit $x \approx x_{\text{max}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui donne le tableau :

	$\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$	$\text{Cl}_{(aq)}^{-}$	$\text{PbCl}_{2(s)}$
apporté	0,01	0,20	absent
équilibre	ϵ (traces)	0,18	présent

(concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $x' = \frac{x}{c^{\circ}}$)

Pour valider ce résultat, il faut vérifier que la valeur de ϵ est négligeable, ce qui se fait aisément en appliquant la loi de l'équilibre chimique :

$$K_s = \frac{[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}][\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]^2}{c^{03}} = \epsilon \times (0,18)^2$$

$$\epsilon = \frac{K_s}{0,18^2} \approx 3,7 \cdot 10^{-4}$$

On vérifie donc bien $\epsilon \ll 0,01$: le résultat est cohérent, **la réaction est bien quasi-totale**.

Conclusion :

L'état final est une solution contenant : $[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}_{(\text{aq})}^-] = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence du précipité $\text{PbCl}_{2(\text{s})}$. C'est une solution saturée, c'est-à-dire un état d'équilibre chimique pour la réaction de dissolution/précipitation.

2) On procède comme à la question précédente. On calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution et on le compare à K_s :

$$Q = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \times C_{\text{Cl}^-}^2}{c^{03}} = 0,05 \times 0,03^2 = 4,5 \cdot 10^{-5}$$

Comme $Q > K_s$, on prévoit une évolution dans le sens indirect, c'est-à-dire une précipitation.

La solution est saturée : le solide PbCl_2 précipite.

On réécrit la réaction dans le sens direct, et on réalise le tableau d'avancement :

	$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$	$\text{PbCl}_{2(\text{s})}$
apporté	0,05	0,03	absent
équilibre	$0,05 - x'$	$0,03 - 2x'$	présent
	(concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $x' = \frac{x}{c^0}$)		

On écrit alors la loi de l'équilibre chimique, ce qui conduit à :

$$K_s = (0,05 - x')(0,03 - 2x')^2$$

Pour éviter de résoudre une équation du troisième degré, on peut penser faire à nouveau l'hypothèse d'une **réaction quasi-totale**, toujours en raison de la valeur élevée de K . Dans le cadre de cette **hypothèse**, on aurait quasi épuisement du réactif limitant, ici $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$, soit $x \approx x_{\text{max}} = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui donne le tableau :

	$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$	$\text{PbCl}_{2(\text{s})}$
apporté	0,05	0,03	absent
équilibre	0,035	ϵ (traces)	présent
	(concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $x' = \frac{x}{c^0}$)		

Pour valider ce résultat, il faut vérifier que la valeur de ϵ est négligeable, on applique pour cela la loi de l'équilibre chimique :

$$K_s = \frac{[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}][\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]^2}{c^{03}} = 0,035 \times \epsilon^2$$

$$\epsilon = \sqrt{\frac{K_s}{0,035}} = 0,019$$

On constate que la valeur ϵ d'équilibre n'est pas du tout négligeable devant 0,03 ! **Ce résultat est incohérent !!!**

Remarque : On aurait pu se douter dès le début que la réaction de précipitation ne serait pas très

avancée à l'équilibre, car le quotient réactionnel initial n'était pas très éloigné de K_s ($4,5 \cdot 10^{-5}$ au lieu de $1,2 \cdot 10^{-5}$).

La réaction n'est donc pas quasi-totale. On ne peut pas non plus faire l'hypothèse qu'elle est très peu avancée, car sinon les concentrations ne changeraient pas, et Q non plus...

Il n'y a donc pas d'autre moyen que de reprendre, sans pouvoir simplifier, la résolution de :

$$K_s = (0,05 - x')(0,03 - 2x')^2$$

En développant, on obtient le polynôme :

$$4x'^3 - 0,32x'^2 + 6,9 \cdot 10^{-3}x' - 3,3 \cdot 10^{-5} = 0$$

Cette équation se résout numériquement, par exemple par un programme en Python utilisant la méthode de la dichotomie. On obtient alors le résultat numérique suivant :

$$x' = 0,0067$$

On peut maintenant calculer les concentrations d'équilibre des ions : $[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}] = (0,05 - x') \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}_{(\text{aq})}^-] = (0,03 - 2x') \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Conclusion :

L'état final est une solution contenant : $[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}] = 0,043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}_{(\text{aq})}^-] = 0,017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
en présence du précipité $\text{PbCl}_{2(\text{s})}$. C'est une solution saturée,
c'est-à-dire un état d'équilibre chimique pour la réaction de dissolution/précipitation.

3) On calcule à nouveau le quotient réactionnel de la réaction de dissolution :

$$Q = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \times C_{\text{Cl}^-}^2}{c^{\circ 3}} = 0,002 \times 0,001^2 = 2 \cdot 10^{-9}$$

Comme $Q < K_s$, Le sens favorable est donc le sens direct pour la dissolution. Cela signifie que si on apportait un peu de solide, il se dissoudrait. **Or on n'en a pas apporté** : la solution reste donc limpide, rien ne se passe !

Conclusion :

L'état final est une solution contenant : $[\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}] = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}_{(\text{aq})}^-] = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Le solide $\text{PbCl}_{2(\text{s})}$ est **absent**. C'est une solution limpide.
Il ne s'agit pas d'un état d'équilibre chimique pour la réaction de dissolution/précipitation.