

## Corrigé exercice 10

### PRÉCIPITATION DE CHLORURE DE PLOMB ?

1) On calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution :

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

Comme  $Q > K_S$ , c'est que la solution est **saturée** : il se produit une précipitation

La précipitation est :  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_2$ , de constante d'équilibre  $K = \frac{1}{K_S} = 6,25 \times 10^4$ . Comme  $K \gg 1$ , on peut penser que la précipitation est quasi-totale. En la considérant comme totale, on devrait donc obtenir un état proche de l'état d'équilibre cherché :

	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	+	<b>2 Cl<sup>-</sup></b>	$\rightleftharpoons$	<b>PbCl<sub>2</sub></b>
apporté	0,01		0,20		absent
bilan si totale	0		0,18		présent

(en mol · L<sup>-1</sup>)

Le système est donc équivalent à une solution  $C_{\text{Cl}^-} = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  surmontant un précipité de  $\text{PbCl}_2$ . On peut alors supposer que la concentration de  $\text{Cl}^-$  n'est plus modifiée, c'est-à-dire que la dissolution de  $\text{PbCl}_2$  est négligeable, autrement dit que la réaction de précipitation était bien quasi-totale. On a alors à l'équilibre :

$$\boxed{[\text{Cl}^-] = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Pour valider ce résultat, il faut vérifier que  $\text{Pb}^{2+}$  est minoritaire, que sa concentration est négligeable, ce qui se fait aisément car en solution saturée  $K_S = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^2$  est applicable :

$$\boxed{[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]^2} = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

On vérifie donc bien  $[\text{Pb}^{2+}] \ll [\text{Cl}^-]$ , ce qui **valide le résultat**.

2) On calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution :

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

Comme  $Q > K_S$ , c'est que la solution est **saturée** : il se produit une précipitation

Comme précédemment, on peut penser que la précipitation est quasi-totale. En la considérant comme totale, on devrait donc obtenir un état proche de l'état d'équilibre cherché :

	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	+	<b>2 Cl<sup>-</sup></b>	$\rightleftharpoons$	<b>PbCl<sub>2</sub></b>
apporté	0,05		0,03		absent
bilan si totale	0,035		0		présent

(en mol · L<sup>-1</sup>)

Le système est donc équivalent à une solution  $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  surmontant un précipité de  $\text{PbCl}_2$ . On peut alors supposer que la concentration de  $\text{Pb}^{2+}$  n'est plus modifiée, c'est-à-dire que la dissolution de  $\text{PbCl}_2$  est négligeable, autrement dit que la réaction de précipitation était bien quasi-totale. On a alors à l'équilibre :

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour valider ce résultat, il faut vérifier que  $\text{Cl}^-$  est minoritaire, que sa concentration est négligeable :

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_S}{[\text{Pb}^{2+}]}} = 0,021 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**L'hypothèse n'est pas vérifiée !  $[\text{Cl}^-]$  n'est pas négligeable devant  $[\text{Pb}^{2+}]$  !**

**Méthode 1** : on reprend l'état précédent et on considère la dissolution non négligeable de  $\text{PbCl}_2$  dans une solution  $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

	$\text{PbCl}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{2+}$	+	$2 \text{Cl}^-$
solution équivalente	présent		0,035		0
équilibre	présent		$0,035 + x$		$2x$
			(en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )		

La mise en équation donne :

$$K_S = (0,035 + x)(2x)^2$$

... soit à résoudre :

$$4x^3 + 0,14x^2 - 1,6 \cdot 10^{-5} = 0$$

La résolution numérique de l'équation donne  $x = 0,0095 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Méthode 2** : on reprend le problème depuis le début, sachant que la précipitation ne peut être considérée comme totale :

	$\text{Pb}^{2+}$	+	$2 \text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{PbCl}_2$
apporté	0,05		0,03		absent
équilibre	$0,05 - x'$		$0,03 - 2x'$		présent
	(en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )				

La mise en équation donne :

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

...soit à résoudre :

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

La résolution numérique de l'équation donne  $x' = 0,0055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Selon l'une ou l'autre approche, on montre donc que les concentrations à l'équilibre sont :

$[\text{Pb}^{2+}] = 0,0445 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$[\text{Cl}^-] = 0,0190 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

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

Comme  $Q < K_S$ , la solution reste limpide.

Les concentrations des ions restent donc identiques à celles qu'on a apportées, elles sont indépendantes l'une de l'autre :

$[\text{Pb}^{2+}] = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$[\text{Cl}^-] = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$