



## MP\* Révisions MPSI - Réactions de précipitation

### Exercice 1 Précipitations compétitives.

On dispose d'une solution contenant les cations métalliques  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Pb}^{2+}$  à la concentration  $[\text{Ag}^+] = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Tl}^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Pb}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

Dans 25 mL de cette solution, on verse progressivement une solution d'iodure de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) à  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ . On négligera les effets de dilution.

1. Dans quel ordre observe-t-on l'apparition des différents précipités ?
2. Les réactions de précipitation sont-elles successives ?
3. Quel volume de la solution d'iodure de sodium est nécessaire pour précipiter la totalité des ions argent ?

Données :  $\text{pK}_s(\text{TlI}) = 7,2$ ;  $\text{pK}_s(\text{AgI}) = 16,1$ ;  $\text{pK}_s(\text{PbI}_2) = 8,1$

### Exercice 2 Solubilité du phosphate de calcium

1. Déterminer la solubilité du phosphate de calcium dans l'eau pure  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion phosphate.
2. Déterminer la solubilité du phosphate de calcium à  $\text{pH} = 4$  si on prend en compte les propriétés acidobasiques de l'ion phosphate. En déduire la concentration de toutes les espèces en solution à ce  $\text{pH}$ .

Données :  $\text{pK}_s = 25$ ;  $\text{pK}_{\text{A}1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$ ;  $\text{pK}_{\text{A}2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$ ;  $\text{pK}_{\text{A}3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,7$

### Exercice 3 Précipité d'oxalate de calcium.

On mélange 50 mL d'une solution d'oxalate d'ammonium ( $2\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) à 0,050 mol/L, et 50 mL d'une solution de nitrate de calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $2\text{NO}_3^-$ ) à 0,020 mol/L.

1. Montrer que l'on observe la formation d'un précipité d'oxalate de calcium. Quelle est la masse de précipité obtenue ?
2. Le précipité est récupéré par filtration sous vide, puis lavé à l'aide de 50 mL d'eau distillée. Quelle masse de précipité est redissoute lors de cette opération ?
3. Même question si le précipité est lavé à l'aide de 50 mL d'une solution d'oxalate d'ammonium de concentration 0,050 mol/L. Commenter le résultat obtenu.

Données :  $\text{pK}_s(\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)) = 8,6$ ;  $M(\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)) = 128,1 \text{ g/mol}$ .

### Exercice 4 Dosage des ions Baryum par suivi conductimétrique.

On souhaite déterminer la concentration d'une solution  $S$  de chlorure de baryum ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $2\text{Cl}^-$ ). A 50 mL de la solution  $S$ , on ajoute environ 300 mL d'eau. On titre cette solution à l'aide d'une solution de sulfate de sodium ( $2\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) à 0,050 mol/L. Le titrage est suivi par conductimétrie, en relevant les valeurs de la conductance au fur et à mesure de l'ajout de solution titrante. On obtient les résultats suivants ( $V$  est le volume de solution titrante ajouté,  $G$  la conductance) :

V (mL)	0	2	5	8	10	12	14	16	18
G (mS)	3,08	3,05	3,00	2,95	2,93	2,97	3,10	3,27	3,40

TABLEAU 1 – Tableau de mesure



1. Faire un schéma du dispositif de titrage.
2. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
3. Tracer la courbe  $G = f(V)$ . Justifier son allure.
4. Quel est l'intérêt d'ajouter de l'eau aux 50 mL de la solution  $S$  ?
5. Calculer la concentration de la solution  $S$  en ions Baryum.  
 $\lambda^\circ$  (en  $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $\text{Na}^+$  : 5,0 ;  $\text{Ba}^{2+}$  : 13,0 ;  $\text{Cl}^-$  : 7,5 ;  $\text{SO}_4^{2-}$  : 16,0 ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  : 35 ;  $\text{HO}^-$  : 20.

**Exercice 5 Solubilité des hydroxydes de fer**

On réalise une solution de nitrate de fer (III),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  soluble en dissolvant 0,01 mol de ce composé dans 1,0 L de solution tampon. Les ions nitrate sont spectateurs.

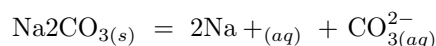
1. À partir de quel pH précipite l'hydroxyde ferrique ? ( $\text{p}K_S = 38$ )
2. Quel pH doit-on imposer pour que 99,9% des ions  $\text{Fe}^{3+}$  aient précipité ?

On réalise une solution de chlorure de fer (II) en dissolvant 0,01 mol de ce composé dans 1,0 L de solution tampon. Les ions chlorure sont spectateurs.

3. À partir de quel pH précipite l'hydroxyde ferreux ? ( $\text{p}K_S' = 16$ )
4. Il existe une relation d'ordre entre les pH de précipitation respectifs des hydroxydes. Cette relation était-elle prévisible ?
5. Comparer la solubilité et le pH de l'hydroxyde ferrique et de l'hydroxyde ferreux chacun introduit en excès dans de l'eau pure.

**Exercice 6 Eaux de lavage**

Les eaux de lavage contiennent du carbonate de sodium de formule brute  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dont l'équation de dissolution dans l'eau s'écrit :



1. Si  $s$  est la solubilité de ce sel dans l'eau, déterminer  $s$  en mole par litre si  $K_s = 1,2$ .
2. Quelle est la concentration massique (exprimée en gramme par litre) de carbonate de sodium à ne pas dépasser pour éviter le dépôt de sel dans les tubes de l'échangeur ?

Données :  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ .

**Exercice 7 Solubilité du chlorure d'argent**

Calculer la solubilité  $s$  du chlorure d'argent, à 298 K, dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. Dans l'eau pure, cette solubilité est  $s_1 = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ . Comparer les deux solubilités et conclure.

Données :  $\text{p}K_S(\text{AgCl}) = 9,8$

**Exercice 8 Émail des dents**

L'hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}$  est le principal composant minérale de l'émail dentaire.

1. Écrire la réaction de dissolution de l'émail des dents en présence de plaque dentaire ( $\text{pH} = 5,6$ ) et calculer la constante d'équilibre thermodynamique associée.

Les dentifrices au « fluor » contiennent du fluorure de sodium  $\text{NaF}_{(s)}$  et contribuent à la prévention des caries grâce à la formation d'une couche d'émail moins soluble, la fluorapatite, de formule  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(s)}$ .

2. Écrire la réaction de formation de fluorapatite à partir d'ions à  $\text{pH} = 5,6$  et calculer la constante d'équilibre thermodynamique associée.

Données :  $\text{p}K_{S1}(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}) = 58$ ,  $\text{p}K_{S2}(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(s)}) = 60$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{p}K_{A1} = 2,1$  ;  $\text{p}K_{A2} = 7,2$  ;  $\text{p}K_{A3} = 12,4$ .

**Exercice 9 Diagramme de solubilité**

Tracer le diagramme de solubilité donnant  $\text{ps}$  (où  $s$  est la solubilité) en fonction du pH pour le sulfure d'argent  $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$  ( $\text{p}K_S = 50,0$ ) et le sulfure de Nickel  $\text{NiS}_{(s)}$  ( $\text{p}K_S = 20,0$ ). On donne pour  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{p}K_{A1} = 7,0$  et  $\text{p}K_{A2} = 13,0$ . Donner les expressions approchées de  $s$  pour les différents domaines d'existence.

**Exercice 10 Solubilité de l'hydroxyde de zinc**

À une solution de chlorure de zinc de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , on ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Dans ce contexte, on peut négliger la dilution.



1. Décrire qualitativement les phénomènes observés.
2. Déterminer les valeurs  $\text{pH}_1$  et  $\text{pH}_2$  du pH telles que respectivement :
  - (a) Le précipité d'hydroxyde de zinc apparaisse.
  - (b) Le précipité d'hydroxyde de zinc disparaisse.
3. Exprimer la solubilité de  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  en fonction de  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  dans le domaine  $[\text{pH}_1, \text{pH}_2]$ . En déduire, en justifiant les approximations faites, les relations  $\log(s) = f(\text{pH})$ .
4. Déterminer la valeur du pH lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de  $s$  correspondante.
5. Tracer l'allure du graphe  $\log(s) = f(\text{pH})$ .

Données :  $\text{p}K_S(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}) = 16,4$  et  $\log \beta_2(\text{ZnO}_2^{2-}) = 15,4$ .

### Exercice 11 Influence du pH sur la solubilité de dioxyde de carbone

La pression partielle du  $\text{CO}_{2(g)}$  dans l'air vaut 0,39 hPa.

1. Déterminer  $s_0$ , la solubilité du dioxyde de carbone, dans l'eau (on négligera dans cette question les propriétés acides du dioxyde de carbone).
2. Déterminer  $s_1$ , la solubilité du dioxyde de carbone, dans une solution tampon de  $\text{pH} = 8,0$ .

Données :

— constante de l'équilibre :  $\text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{2(aq)} \quad K = 3,3 \times 10^{-2}$

— constantes d'acidité :  $\text{p}K_{A1}(\text{CO}_{2(aq)}/\text{HCO}_3^-(aq)) = 6,3$  ;  $\text{p}K_{A2}(\text{HCO}_3^-(aq)/\text{CO}_3^{2-}(aq)) = 10,3$