

MP* Révisions MPSI - Réactions de précipitation

Exercice 1 Précipitations compétitives.

On dispose d'une solution contenant les cations métalliques Tl^+ , Ag^+ et 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 (Na^+ , 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 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 (2NH_4^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) à 0,050 mol/L, et 50 mL d'une solution de nitrate de calcium (Ca^{2+} , 2NO_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 (Ba^{2+} , 2Cl^-). 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 (2Na^+ , 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.
 λ° (en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) : Na^+ : 5,0 ; Ba^{2+} : 13,0 ; Cl^- : 7,5 ; SO_4^{2-} : 16,0 ; H_3O^+ : 35 ; 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.

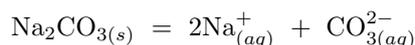
1. À partir de quel pH précipite l'hydroxyde ferrique ? ($\text{p}K_S = 38$)
2. Quel pH doit-on imposer pour que 99,9% des ions Fe^{3+} aient précipité ?

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 Na_2CO_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.
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 : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$; $K_S = 7,84$ à 20°C

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 : $\text{p}K_{S1}(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}) = 58$, $\text{p}K_{S2}(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(s)}) = 60$, H_3PO_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 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 H_2S : $\text{p}K_{A1} = 7,0$ 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.



- Décrire qualitativement les phénomènes observés.
- Déterminer les valeurs pH_1 et pH_2 du pH telles que respectivement :
 - Le précipité d'hydroxyde de zinc apparaisse.
 - Le précipité d'hydroxyde de zinc disparaisse.
- Exprimer la solubilité de $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ dans le domaine $[\text{pH}_1, \text{pH}_2]$.
- Déterminer la valeur du pH lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de s correspondante.
- Tracer l'allure du graphe $\log(s) = f(\text{pH})$.

Données : $\text{p}K_S(\text{Zn(OH)}_{2(s)}) = 16,4$ et $\log \beta_4(\text{Zn(OH)}_4^{2-}) = 15,4$.

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.

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

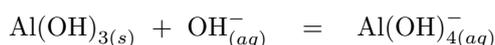
Données :

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

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

Exercice 12 Précipité amphotère d'hydroxyde d'aluminium

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ a un $\text{p}K_S = 32,5$. De plus, en milieu très basique, ce précipité peut disparaître selon la réaction de complexation :



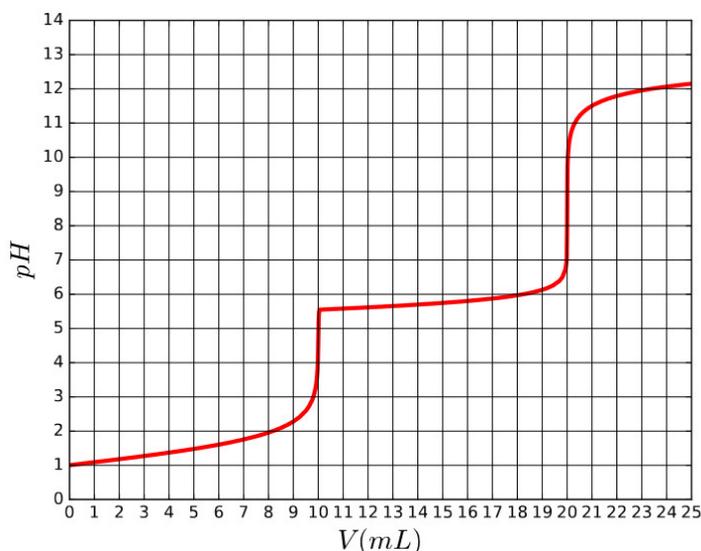
La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1 \times 10^3$.

On considère une solution aqueuse contenant des ions aluminium à la concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L dans laquelle on rajoute de la soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) très concentrée (on néglige la variation de volume de la solution liée à l'ajout de soude).

- Calculer le pH d'apparition du précipité d' $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ ainsi que son pH de redissolution en milieu très basique.
- En déduire le diagramme d'existence de ce précipité en fonction du pH

Exercice 13 Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre

On réalise le titrage pH-métrique de $V_0 = 10,0$ mL d'une solution d'acide nitrique, acide fort (H_3O^+ , NO_3^-) et de nitrate de cuivre(II) (Cu^{2+} , 2NO_3^-) par de la soude à la concentration $c = 0,10$ mol/L. La courbe de titrage est représentée ci-dessous.





Données :

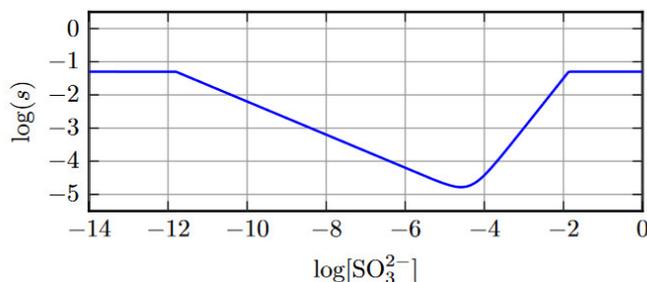
- Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 1 \times 10^{-14}$.
 - Les ions cuivre peuvent précipiter avec les ions hydroxyde HO^- pour donner de l'hydroxyde de cuivre(II) $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.
1. En analysant la solution, écrire les équations-bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage. Dans un premier temps, on les suppose toutes les deux quasi-totales.
 2. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions ? Justifier graphiquement.
 3. Déterminer la concentration c_1 de la solution initiale en acide nitrique et la concentration c_2 de la solution initiale en ions cuivre(II).
 4. Retrouver par le choix d'un point judicieux sur la courbe de titrage, la valeur du produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.
 5. Montrer alors que les deux réactions de titrage étaient bien quasi totales.

Exercice 14 Précipitation et redissolution

En solution, les ions argent Ag^+ donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$ de produit de solubilité $\text{p}K_S = 13,8$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout par formation de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

1. Écrire l'équation de dissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$ en ses ions constitutifs Ag^+ et SO_3^{2-} . Exprimer sa constante d'équilibre.
2. Écrire l'équation de réaction associée à la redissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$ en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ en présence d'un excès d'ions sulfite. Exprimer la constante d'équilibre associée K' , valant numériquement $K' = 103,6$.

On note $s = \frac{1}{2}([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}])$ la solubilité du sulfite d'argent en solution. On représente ci-dessous son évolution obtenue pour une solution contenant une concentration totale en argent $c = 1 \times 10^{-1}$ mol/L en fonction de $\log([\text{SO}_3^{2-}]/C^\circ)$.



3. Interpréter qualitativement la courbe obtenue. On raisonnera en considérant qu'on ajoute progressivement une solution contenant les ions sulfite à une solution contenant initialement uniquement les ions Ag^+ à la concentration c .

On dispose de deux flacons contenant

- pour l'un, une solution A de sulfite de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$) de concentration 0,1 mol/L ;
- pour l'autre, une solution B de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à la même concentration 0,1 mol/L.

À 10 mL de solution B on ajoute quelques gouttes de solution A. La quantité d'ions sulfite ajoutée est estimée à 1×10^{-7} mol. Il apparaît un trouble blanc dans la solution.

4. Montrer à l'aide du critère de précipitation que le précipité de sulfite d'argent se forme. Calculer sans tenir compte de la redissolution la quantité de matière de précipité formé et la concentration à l'équilibre des ions Ag^+ et SO_3^{2-} .
5. On veut pour finir montrer que la redissolution est bien négligeable dans la transformation précédente. Calculer la concentration en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ dans la solution. Commenter la valeur trouvée.