



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.

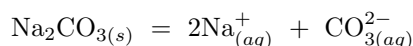
1. À partir de quel pH précipite l'hydroxyde ferrique ? ($\text{p}K_S = 38$)
2. Quel pH doit-on imposer pour que 99,9% des ions Fe^{3+} aient précipité ?

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.



1. Décrire qualitativement les phénomènes observés.
2. Déterminer les valeurs pH_1 et 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 $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ dans le domaine $[\text{pH}_1, \text{pH}_2]$.
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 : $\text{pK}_S(\text{Zn(OH)}_{2(s)}) = 16,4$ 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.

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 $\text{pH} = 8,0$.

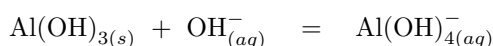
Données :

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

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

Exercice 12 Précipité amphotère d'hydroxyde d'aluminium

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



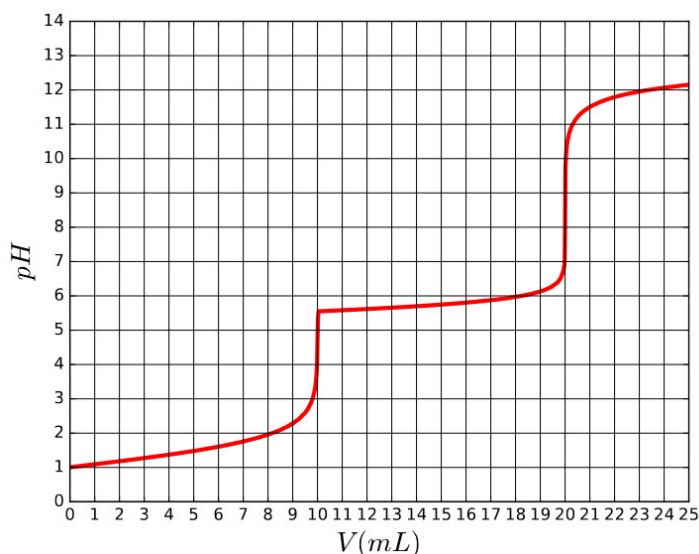
La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1 \times 10^3$.

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).

1. Calculer le pH d'apparition du précipité d' $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ ainsi que son pH de redissolution en milieu très basique.
2. 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 :

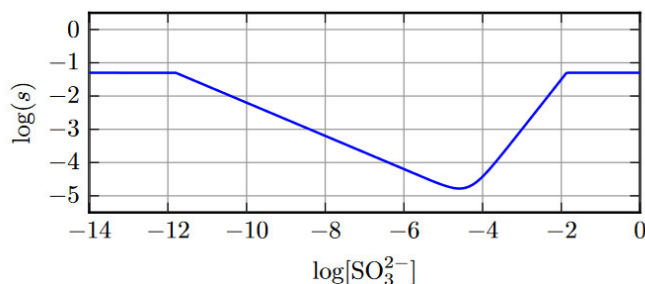
- Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 1 \times 10^{-14}$.
 - Les ions cuivre peuvent précipiter avec les ions hydroxyde HO^- pour donner de l'hydroxyde de cuivre(II) $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.
1. En analysant la solution, écrire les équations-bilans des deux réactions qui ont lieu au cours 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.