

Exercices d'application :**□ Exercice 17.1. Condition de précipitation ★**

On mélange **1,0 mL** de chlorure de baryum **BaCl₂** et **1,0 mL** d'acide fluorhydrique **HF** de façon que les concentrations après mélange soient respectivement **C₁ = 10⁻³ mol.L⁻¹** et **C₂ = 2 × 10⁻² mol.L⁻¹**.

- 1) Un précipité de **BaF₂** apparaît-il ? Quelles sont les concentrations finales ? (**pK_s = 6**).
- 2) Reprendre les mêmes questions pour **C₁ = C₂ = 10⁻¹ mol.L⁻¹**

□ Exercice 17.2. Diagramme d'existence de l'iodure d'argent ★

Considérons l'iodure d'argent **AgI**, de **pK_s = 15,2** à température usuelle. Une solution contient initialement des ions argent à la concentration **C₀ = 0,10 mol.L⁻¹**. On y ajoute, progressivement, des ions iodure.

- 1) Quel axe définir pour repérer le domaine d'existence ?
- 2) Quelle est la concentration **[I⁻]_{min}** lorsque le précipité apparaît ?
- 3) Tracer le diagramme d'existence du précipité.

□ Exercice 17.3. Calcul de solubilité, effet d'ion commun ★

- 1) Calculer la solubilité du chlorure d'argent **AgCl_(s)** dans l'eau pure. On donne **pK_s = 9,8**.
- 2) Calculer la solubilité du chlorure d'argent dans une solution de **KCl** de concentration **C₀ = 0,10 mol.L⁻¹**. Conclure sur l'effet d'ion commun.
- 3) Calculer la solubilité du chromate d'argent **Ag₂CrO_{4(s)}** dans l'eau pure **pK_s = 11**.

Exercices d'entraînement :**□ Exercice 17.4. Précipitation sélective, influence du pH ★★**

1. Calculer le pH de début de précipitation de **Mn(OH)₂** pour une solution d'ions **Mn²⁺** à la concentration **1,0 · 10⁻² mol · L⁻¹**.
2. Calculer le pH de début de précipitation de **Mn(OH)₃** pour une solution d'ions **Mn³⁺** à la concentration **1,0 · 10⁻² mol · L⁻¹**.
3. On dispose d'une solution contenant les ions **Mn³⁺** et **Mn²⁺** à la même concentration **1,0 · 10⁻² mol · L⁻¹**. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter 99,99 % des ions **Mn³⁺** sans précipiter les ions **Mn²⁺** ?

Données ; **pK_s(Mn(OH)₂) = 12,7** ; **pK'_s(Mn(OH)₃) = 35,7**.

□ Exercice 17.5. Traitement des ions cadmium d'un effluent ★★

Les rejets industriels de cadmium, un métal lourd toxique, constituent une source de pollution des cours d'eau. La précipitation des ions **Cd²⁺** en hydroxyde de cadmium est utilisée pour réduire la teneur en ions cadmium des effluents en dessous de la limite autorisée, qui est de **0,20 mg · L⁻¹**. Un effluent industriel de **pH = 2** contient des ions **Cd²⁺** à la concentration **1,6 · 10⁻⁴ mol · L⁻¹**. On traite **1,0 m³** de cet effluent par **10 L** de soude de concentration **c_b = 4,0 mol · L⁻¹**.

1. Montrer que le précipité se forme dans ces conditions.
2. Quelle est la concentration finale en ions **Cd²⁺** atteinte ? Conclure.
3. Déterminer le pH de l'effluent après traitement. Peut-il être rejeté dans l'environnement ?

Données : **pK_s(Cd(OH)₂) = 13,6** ; **M(Cd) = 112,4 g · mol⁻¹** ; **pK_e = 14**

□ **Exercice 17.6. 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 $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et 50 mL d'une solution de nitrate de calcium ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$) à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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 $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Commenter le résultat obtenu.

Données : $pK_s(\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)) = 8,6$; $M(\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)) = 128,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

□ **Exercice 17.7. Obtention de chlorure de sodium par évaporation d'eau de mer ★★★**

Le chlorure de sodium NaCl peut être obtenu à partir d'eau de mer par évaporation (sel marin). La composition moyenne de l'eau de mer pour une salinité de $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à $27,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en chlorure de sodium et $3,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en chlorure de magnésium. Le sel de mer est obtenu par évaporation de l'eau sous l'action conjuguée du soleil et du vent.

1. Commenter le fait que la salinité de l'eau de mer est supérieure à la concentration massique en chlorure de sodium.
2. Calculer la concentration molaire moyenne en chlorure de sodium de l'eau de mer.
3. On considère une solution à $27,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en chlorure de sodium dans de l'eau pure.
 - a) Déterminer le pourcentage de diminution volumique pour obtenir l'apparition du premier cristal. Le pourcentage de diminution volumique correspond à $(V_{\text{initial}} - V_{\text{limite}})/V_{\text{initial}}$, où V_{initial} est le volume initial de la solution et V_{limite} le volume de celle-ci lors de l'apparition du premier cristal.
 - b) Déterminer le pourcentage de diminution volumique pour avoir précipitation à 80 %. Quel pourrait être l'intérêt de ne pas évaporer toute l'eau ?
 - c) Sachant que l'eau de mer contient aussi en proportions non négligeables ($3,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) du chlorure de magnésium MgCl_2 , comment sont modifiés qualitativement les pourcentages de diminution volumique ? Comment nomme-t-on un tel effet ?

Données : $K_s(\text{NaCl}) = 36,0$ à 25°C ; $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

□ **Exercice 17.8. Partage du diiode (dosage) ★★**

Le diiode solide est soluble dans l'eau. Lorsque la solution est saturée, l'équilibre suivant est établi : $\text{I}_{2(\text{s})} = \text{I}_{2(\text{aq})}$

La constante d'équilibre associée à cette équation est : $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$.

1. Calculer la solubilité s du diiode solide dans l'eau pure à 25°C .
2. On cherche à évaluer la solubilité du diiode dans un solvant organique, le tétrachlorure de carbone CCl_4 . Pour cela, on ajoute à 100 mL d'une solution aqueuse de diiode de concentration $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 10 mL de tétrachlorure de carbone CCl_4 . Après agitation, on sépare les deux phases. On conserve la phase aqueuse et on dose le diiode restant dans cette phase par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce dosage nécessite de verser 8 mL de la solution titrante.

- a) Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction du dosage.
- b) Calculer la concentration en diiode de la phase aqueuse c_1 .
- c) On définit le coefficient de partage du diiode comme la constante d'équilibre associée à l'équation : $\text{I}_{2(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{org})}$

Calculer le coefficient de partage du diiode.

Données : couples oxydant/réducteur $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.