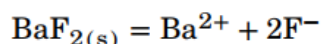


Exercices d'application :

□ Exercice 17.1. Condition de précipitation ★

1 – Écrivons la réaction de dissolution :



On calcule le quotient réactionnel

$$Q_r = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = 10^{-7} < K_S = 10^{-6}$$

On en déduit que la réaction de dissolution devrait se poursuivre dans le sens $\rightarrow$, mais il n'y a pas de solide à consommer. On en déduit que **le solide n'apparaît pas** et que les concentrations sont **inchangées**.

2 – Dans ce cas, le calcul du quotient réactionnel donne $Q_r = 10^{-3} > K_S$; les ions vont donc précipiter et former le solide. Pour obtenir les concentrations finales et la quantité de solide formé, on dresse un tableau d'avancement :

	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^{-} = \text{BaF}_{2(s)}$		
E.I	$c_1 V$	$c_2 V$	–
E.F	$c_1 V - \xi$	$c_2 V - \xi$	ξ

On obtient l'avancement final en imposant que le quotient réactionnel égale le produit de solubilité :

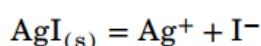
$$Q_r = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = (c_1 - x) (c_2 - 2x)^2 = K_S \Rightarrow x = 0,48 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc l'état final est $[\text{Ba}^{2+}] = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{F}^{-}] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La quantité de solide formé est $\xi = xV = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

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

1 – Puisque la quantité d'ions argent est fixée et que celle des ions iodure varie dans cette expérience, on établira un diagramme en pI.

2 – Écrivons l'équilibre de dissolution :



$$Q_r = [\text{Ag}^{+}] [\text{I}^{-}] = c_0 [\text{I}^{-}]$$

Tant que $Q_r < K_S$, il n'y a pas apparition du précipité ; celui-ci apparaît donc à la limite quand

$$c_0 [\text{I}^{-}]_{\text{lim}} = K_S \Rightarrow [\text{I}^{-}]_{\text{lim}} = \frac{K_S}{c_0} = 6,3 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3 – Tant que la concentration en I^{-} est inférieure à la concentration limite, il n'y a pas de précipité. Une fois que la concentration devient supérieure, il y a apparition du précipité dans le milieu réactionnel.

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

1 – On dresse le tableau d'avancement pour la réaction de dissolution :

	$\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^{+} + \text{Cl}^{-}$		
E.I	n_0	–	–
E.F	$n_0 - s$	s	s

D'où, puisque $V = 1 \text{ L}$:

$$Q_r = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \left(\frac{s}{V}\right)^2 = s^2 = K_S$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{K_S} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ou } \text{pS} = \frac{1}{2} \text{pK}_S = 4,875$$

2 - La solution de KCl à $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a déjà apporté en solution des ions chlorure, ce qui change l'état initial du calcul : $n_{\text{Cl}^-} = c_0 V$, avec toujours $V = 1 \text{ L}$ par définition de la solubilité :

	$\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$		
E.I	n_0	-	c_0
E.F	$n_0 - s$	s	$c_0 + s$

$$K_S = \frac{S}{V} \left(\frac{S}{V} + c_0 \right) = S(S + c_0) \Rightarrow S = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

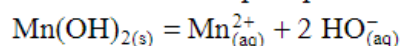
On constate donc que la solubilité a drastiquement chuté par la présence d'un ion commun entre la solution de départ et le précipité. Une conséquence intéressante est que la concentration en $[\text{Cl}^-]$ n'a pas varié et ne variera plus à l'échelle de la dissolution ou de la formation du solide : on pourra donc considérer $[\text{Cl}^-]$ comme fixée et ne raisonner que sur les variations de $[\text{Ag}^+]$.

3)

Exercices d'entraînement :

□ Exercice 17.4. Précipitation sélective, influence du pH ★★

1. L'équilibre hétérogène entre les ions Mn^{2+} et le précipité se traduit par l'équation :



À la limite d'apparition du précipité, $K_s = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2}{(c^0)^3}$ avec $[\text{HO}^-] = \frac{K_e (c^0)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ et

$[\text{Mn}^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'où :

$$K_s = c_0 \cdot \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^2 (c^0) \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{c_0 \cdot (c^0) \cdot K_e^2}{K_s} \right)^{1/2} \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(-\log c_0 + 2 \text{pK}_e - \text{pK}_s)}.$$

AN $\boxed{\text{pH} = 8,7}$.

$\Rightarrow$ Méthode 26.1

2. Avec un raisonnement analogue à celui de la question 1, on détermine pour le début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_3$: $\boxed{\text{pH} = \frac{1}{3}(-\log c_0 + 3 \text{pK}_e - \text{pK}'_s)}$. AN $\boxed{\text{pH} = 2,8}$.

3. Lorsque 99,99 % des ions Mn^{3+} ont précipité, $[\text{Mn}^{3+}] = \frac{0,01 \cdot c_0}{100} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le précipité $\text{Mn}(\text{OH})_3$ existe, donc $K'_s = [\text{Mn}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3$. On en déduit :

$$K'_s = [\text{Mn}^{3+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3 \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{[\text{Mn}^{3+}] K_e^3}{K'_s} \right)^{1/3} \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{3}(-\log([\text{Mn}^{3+}]) + 3 \text{pK}_e - \text{pK}'_s)}.$$

AN $\boxed{\text{pH} = 4,1}$. Il faut donc se placer dans l'intervalle $\boxed{4,1 \leq \text{pH} \leq 8,7}$ pour précipiter 99,99 % des ions Mn^{3+} sans précipiter les ions Mn^{2+} .

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

1. Calculons les concentrations initiales des ions cadmium et hydroxyde dans le mélange initial, de volume $V_{\text{tot}} = 1,0 \cdot 10^3 + 10 = 1010 \text{ L}$: $[\text{Cd}^{2+}]_i = \frac{c_0 V_{\text{effluent}}}{V_{\text{tot}}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

$$[\text{HO}^-]_i = \frac{c_b V_b}{V_{\text{tot}}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À pH = 2, la concentration initiale des ions hydroxyde dans l'effluent est égale à $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et est négligeable devant celle apportée par la solution de soude.

L'équation de dissolution de l'hydroxyde de cadmium s'écrit : $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{HO}_{(\text{aq})}^-$. Le quotient réactionnel associé à cette équation vaut dans l'état initial :

$$Q_r = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_i \cdot [\text{HO}^-]_i^2}{(c^\circ)^3} = 2,5 \cdot 10^{-7} > K_s. \text{ Il y a bien formation du précipité } \text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}.$$

⇒ Méthode 26.1

2. Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique.

mol	$\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+ 2 \text{HO}_{(\text{aq})}^-$	$= \text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$
$t = 0$	$c_0 V_{\text{effluent}}$	$c_b V_b$	0
t	$c_0 V_{\text{effluent}} - \xi$	$c_b V_b - 2\xi$	ξ

$K = 10^{13,6} = 4,0 \cdot 10^{13}$. Cette transformation chimique est totale.

Les ions cadmium sont limitants, et la concentration des ions hydroxyde dans l'état final vaut :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{c_b V_b - 2c_0 V_{\text{effluent}}}{V_{\text{tot}}} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \text{ On peut déterminer la concentration finale des}$$

ions Cd^{2+} dans la solution à l'aide de la constante de solubilité :

$$K_s = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{(c^\circ)^3} \Leftrightarrow [\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{K_s (c^\circ)^3}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}. \text{ AN } \boxed{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

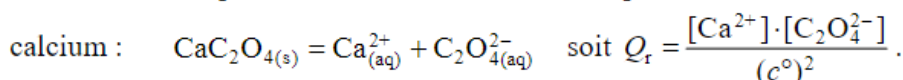
Cette concentration est négligeable devant la concentration initiale des ions cadmium. La concentration massique des ions cadmium vaut : $c_{\text{m,Cd}^{2+}} = [\text{Cd}^{2+}]_{\text{éq}} M_{\text{Cd}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, et est nettement inférieure à la teneur maximale autorisée.

3. On a déterminé $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on peut calculer le pH selon :

$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} = \text{p}K_e + \log \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{c^\circ}$, soit $\boxed{\text{pH} = 12,6}$. L'effluent est trop basique pour être directement rejeté dans l'environnement, il faudra préalablement le neutraliser par une réaction acido-basique.

□ Exercice 17.6. Précipité d'oxalate de calcium ★★

1. Calculons le quotient réactionnel associé à l'équation de dissolution du précipité d'oxalate de calcium :



Dans l'état initial : $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On calcule donc $Q_{r,i} = 2,5 \cdot 10^{-4} > K_s$. Il y a donc précipitation de l'oxalate de calcium.

⇒ Méthode 26.1

On établit un tableau d'avancement de la transformation :

mol	$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+ \text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}^{2-}$	$= \text{CaC}_2\text{O}_{4(s)}$
$t = 0$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0
t	$1,5 \cdot 10^{-3}$	ε	$1,0 \cdot 10^{-3}$

$$K = \frac{1}{K_s} = 10^{8,6}$$

La réaction est totale, et dans l'état final on obtient $n_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. On en déduit :

$$m_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = n_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \cdot M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \cdot \text{AN} \quad m_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ g}.$$

2. Le lavage du précipité à l'eau entraîne une redissolution partielle du précipité.

mol	$\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)}$	$= \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+ \text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}^{2-}$
$t = 0$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	0
t	$1,0 \cdot 10^{-3} - \xi$	ξ	ξ

$$K_s = 10^{-8,6}$$

$$\text{On a } K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_f \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_f}{(c^\circ)^2} = \left(\frac{\xi}{V_{\text{sol}} \cdot c^\circ} \right)^2 \Leftrightarrow \xi = V_{\text{sol}} \cdot c^\circ \cdot \sqrt{K_s} \cdot \text{AN} \quad \xi = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

La masse de précipité redissoute est donc égale à $m_{\text{CaC}_2\text{O}_4, \text{redissoute}} = \xi \cdot M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$.

$$\text{AN } m_{\text{CaC}_2\text{O}_4, \text{redissoute}} = 0,32 \text{ mg}.$$

✍ L'avancement volumique de la transformation est égal à la solubilité du précipité dans l'eau pure.

3. Si le précipité est lavé à l'aide de 50 mL d'une solution d'oxalate d'ammonium de concentration $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la solution contient initialement $n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}, i} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions oxalate.

mol	$\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)}$	$= \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+ \text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}^{2-}$
$t = 0$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$
t	$1,0 \cdot 10^{-3} - \xi$	ξ	$2,5 \cdot 10^{-3} + \xi$

$$K_s = 10^{-8,6}$$

$$\text{À présent : } K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_f \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_f}{(c^\circ)^2} = \frac{\xi \cdot (n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}, i} + \xi)}{V_{\text{sol}}^2 (c^\circ)^2}. \text{ La résolution de cette équation du second}$$

degré à la calculatrice conduit à : $\xi = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$.

$$\text{La masse de précipité redissoute est donc : } m_{\text{CaC}_2\text{O}_4, \text{redissoute}} = 0,32 \text{ } \mu\text{g}.$$

Cette valeur est inférieure à la valeur calculée à la question 2. Ce résultat traduit l'effet d'ions communs. La présence dans la solution d'un ion constitutif du précipité (l'ion oxalate) entraîne un déplacement de l'équilibre de dissolution dans le sens de la formation du précipité (principe de Le Chatelier), donc entraîne une diminution de la solubilité du précipité.

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

1. La valeur de la salinité de l'eau de mer inclut les concentrations massiques de « sels » (composés ioniques) autres que NaCl, tels que le chlorure de magnésium MgCl_2 par exemple.

2. La concentration molaire moyenne en chlorure de sodium de l'eau de mer se calcule à partir

de la concentration massique fournie selon : $c = \frac{c_m}{M_{\text{NaCl}}} = 4,65 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.a) Le premier cristal de chlorure de sodium apparaît dans la solution lorsque la concentration massique de NaCl atteint la valeur de la solubilité de NaCl à 25°C, que nous pouvons calculer à partir de la constante de solubilité fournie.

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NaCl}_{(s)}$	$= \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$
$t = 0$	excès	0
t	excès	s

$$K_s = \frac{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]}{(c^\circ)^2} = \frac{s^2}{(c^\circ)^2} \Leftrightarrow s = c^\circ \sqrt{K_s}. \text{ AN } s = 6,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ soit : } s = 3,51 \cdot 10^2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

À l'apparition du premier cristal de sel, le volume de la solution vaut : $V_{\text{limite}} = \frac{c_m V_{\text{initial}}}{s}$.

On en déduit le pourcentage de diminution volumique : $\frac{V_{\text{initial}} - V_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = 1 - \frac{c_m}{s}$, soit $92,2 \%$.

b) Si NaCl a précipité à 80%, la concentration massique résiduelle en solution vaut :

$c'_m = 0,20 \cdot c_m$. Le pourcentage de diminution volumique vaut alors : $\frac{V_{\text{initial}} - V'_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = 1 - \frac{c'_m}{s}$,

soit $98,5 \%$. Si on évapore toute l'eau, tous les composés ioniques dissous dans l'eau vont précipiter, et il sera ensuite nécessaire de les séparer. En n'évaporant pas toute l'eau, on peut précipiter plus sélectivement $\text{NaCl}_{(s)}$.

c) En présence d'ions chlorure apportés par MgCl_2 , la solubilité de NaCl diminue par effet d'ion commun.

Le volume limite de solution à l'apparition du premier cristal de sel $V_{\text{limite}} = \frac{c_m V_{\text{initial}}}{s}$

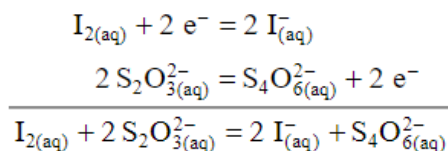
augmente, donc le pourcentage de diminution volumique diminue.

□ Exercice 17.8. Partage du diode (dosage) ★★

1. À l'équilibre entre $I_{2(s)}$ et $I_{2(aq)}$: $K_1 = \frac{[I_{2(aq)}]_{\text{éq}}}{c^o} = \frac{s}{c^o}$ d'où $s = K_1 \cdot c^o$.

AN $s = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. a) On titre le diode présent dans la phase aqueuse par une solution d'ions thiosulfate. On obtient l'équation de la réaction de titrage à partir des deux demi-équations d'oxydoréduction associées aux couples $I_{2(aq)} / I_{(aq)}^-$ et $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$.



b) À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$\frac{n_{I_2, \text{titré}}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}, \text{versé}}}{2} \Leftrightarrow c_1 \cdot V_{\text{aq}} = \frac{c_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{éq}}}{2} \Leftrightarrow c_1 = \frac{c_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{éq}}}{2 \cdot V_{\text{aq}}} . \text{ AN } c_1 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

c) On établit le tableau d'avancement relatif à la dissolution du diode dans le tétrachlorométhane :

mol	$I_{2(aq)}$	= $I_{2(org)}$
$t = 0$	$c_0 \cdot V_{\text{aq}}$	0
t	$c_0 \cdot V_{\text{aq}} - \xi = c_1 \cdot V_{\text{aq}}$	ξ

On calcule $\xi = c_0 \cdot V_{\text{aq}} - c_1 \cdot V_{\text{aq}}$, soit : $\xi = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100 - 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,100 = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$, d'où

$$[I_{2(org)}] = \frac{\xi}{V_{\text{org}}}, \text{ soit : } [I_{2(org)}] = \frac{9,0 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} . \text{ On en déduit le coefficient de}$$

partage, défini par : $K = \frac{[I_{2(org)}]}{[I_{2(aq)}]}$. AN $K = 90$. Le diode est bien plus soluble dans le tétrachlorométhane que dans l'eau.