

TD Chimie n°10 : Transformations modélisées par des réactions de précipitation-solubilisation

Exercice 1 : Formation d'un précipité

La très grande toxicité des ions fluorure s'explique par la formation d'un composé très stable avec le calcium, la fluorine CaF₂.

1. Calculer la solubilité du fluorure de calcium CaF_{2(s)} dans l'eau pure.
2. Dans 100 mL de solution contenant initialement 1,00.10⁻² mol.L⁻¹ d'ions calcium Ca²⁺. Combien de gouttes, de solution aqueuse d'ions fluorure F⁻ à 1,00.10⁻¹ mol.L⁻¹, faut-il ajouter pour que le fluorure de calcium solide CaF_{2(s)} apparaisse en solution ?
3. Dans 100mL de solution S₀ contenant initialement 1,00.10⁻¹ mol.L⁻¹ d'ions calcium Ca²⁺, on verse 100mL d'une solution aqueuse contenant des ions fluorure à la concentration 1,00.10⁻¹ mol.L⁻¹. On obtient une solution S₁ à laquelle sont ajoutés, sans variation de volume, 1,00.10⁻² mol d'ion baryum Ba²⁺. On obtient une solution S₂. La solution S₂ contient-elle du fluorure de baryum solide ?

Données : pK_{S1} (CaF₂) = 10,5 ; pK_{S2} (BaF₂) = 6,0 ; V_{goutte} ≈ 40 µL.

Exercice 2 : Solubilité d'un précipité et redissolution par échange d'anion

Données (à 25°C) : pK_S (AgBr) = 12 ; pK_S (AgI) = 16

1. Déterminer la solubilité du bromure d'argent dans l'eau pure.
2. Quelle réaction se produit quand on verse des ions iodures I⁻ dans une solution saturée de AgBr_(s) ? Quelle quantité d'ions iodure doit-on verser pour dissoudre 1,0.10⁻³ mol de AgBr_(s) dans 1,0L d'eau ?

Exercice 3 : Précipitation sélective

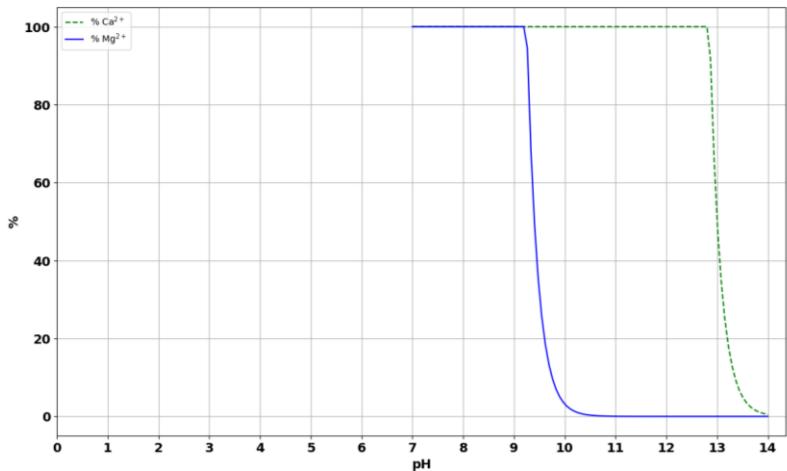
Les ions calcium Ca²⁺ et magnésium Mg²⁺ sont susceptibles de précipiter sous formes d'hydroxydes Ca(OH)_{2(s)} et Mg(OH)_{2(s)} selon le pH. On considère une solution aqueuse contenant des ions calcium à une concentration de [Ca²⁺]₀ = 1,0 × 10⁻³ mol · L⁻¹ et des ions magnésium à une concentration de [Mg²⁺]₀ = 5,0 × 10⁻² mol · L⁻¹. On écrit un script, donné en partie ci-dessous, permettant de tracer les % d'ions Ca²⁺ et Mg²⁺ en fonction du pH de la solution (7 ≤ pH ≤ 14).

1. A partir de quel pH précipitent les ions calcium ? les ions magnésium ? En déduire les valeurs des produits de solubilité pour l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de magnésium.
2. Le script donné ci-dessous permet de tracer l'évolution des % en ions Ca²⁺ et Mg²⁺ dans la solution. Justifier les lignes 16, 17, 22 et 23 du script.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 pKsCa=5.3      #hydroxyde de calcium
5 pKsMg=10.8     #hydroxyde de calcium
6
7 CCa=0.001      #ions calcium, en mol/L
8 CMg=0.05       #ions calcium, en mol/L
9
10 pH=np.linspace(0,14,100)
11
12 Ca=[]
13 Mg=[]
14
15 for i in pH:
16     if CCa*(10**((i-14)**2) > 10**(-pKsCa):
17         Ca.append(100*10**(-pKsCa-2*i+28)/CCa)
18     else:
19         Ca.append(100)
20
21 for i in pH:
22     if CMg*(10**((i-14)**2) > 10**(-pKsMg):
23         Mg.append(100*10**(-pKsMg-2*i+28)/CMg)
24     else:
25         Mg.append(100)

```



Exercice 4 : Condition d'existence d'un précipité et redissolution par complexation

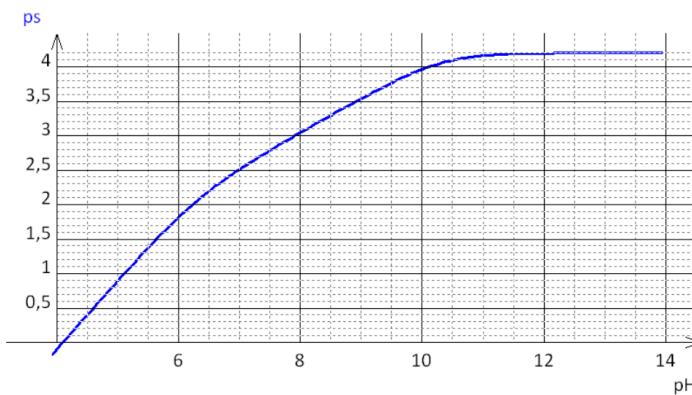
- Sachant que $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 20$, vérifier qu'une solution de nitrate de cuivre à 0,010 mol/L à pH=4,0 ne contient aucun précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$.
- On considère 1,0L d'une solution contenant 10^{-3} mol de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ tamponnée à pH = 10,0. Quelle est la quantité minimale n (en mol) de NH_3 qu'il faut ajouter pour redissoudre entièrement le précipité en négligeant la dilution ? On donne $\beta_4(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 10^{13}$. On négligera les propriétés acido-basiques de l'ammoniac ($pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$).

Exercice 5 : Précipitation et pH : cas d'un anion basique

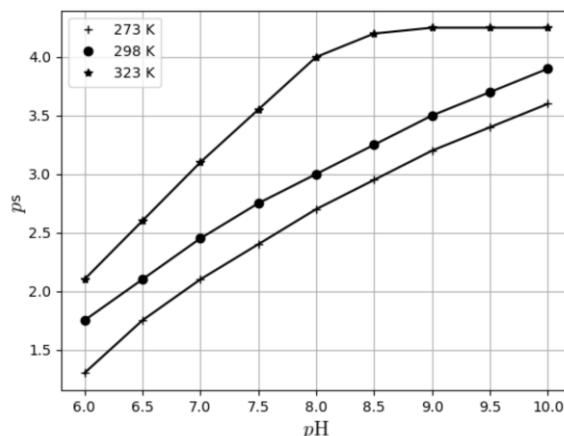
Le carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots.

Constantes acido-basiques à 25°C : $pK_{A1}(\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_{2(aq)} / \text{HCO}_3^-) = 6,3$ $pK_{A2}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
 Produit de solubilité du carbonate de calcium à 298 K : $K_s = 10^{-8,4}$

- Ecrire l'équation de la réaction de solubilisation du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate. Déterminer alors la valeur de la solubilité du carbonate de calcium de deux façons différentes à 298 K.
- Donner le diagramme de prédominance associé aux espèces $\text{CO}_{2(aq)}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} . Montrer qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.
- On tient compte maintenant des propriétés basiques de l'ion carbonate. Exprimer la solubilité s du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés, ainsi que celle en ions calcium.
- Montrer alors : $s = C^0 \sqrt{K_s \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}C^0} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{K_{A1}K_{A2}(C^0)^2}\right)}$
- Donner l'expression de s dans les cas suivants : a) $pH \leq 5,4$; b) $7,4 \leq pH \leq 9,3$; c) $11,3 \leq pH$. Calculer la variation de solubilité du carbonate de calcium lorsque le pH de l'océan passe de 8,3 à 8,0.
- On donne ci-dessous le graphe de $ps = -\log(s)$ en fonction du pH à 298 K. Est-ce en accord avec vos résultats précédents ?



- La pression partielle en dioxyde de carbone est estimée à $3,0 \times 10^{-4}$ bar. Une partie est dissous dans les océans la concentration en dioxyde de carbone dissous étant de $[\text{CO}_2] = 9,6 \times 10^{-6}$ mol · L⁻¹. Proposer une écriture de l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone. Une augmentation de la quantité de CO₂ atmosphérique aura quelle conséquence sur la solubilité du carbonate de calcium ?
- On donne ci-dessous le graphe de $ps = -\log(s)$ en fonction du pH à différentes températures. Conclure quant à une conséquence du réchauffement climatique.



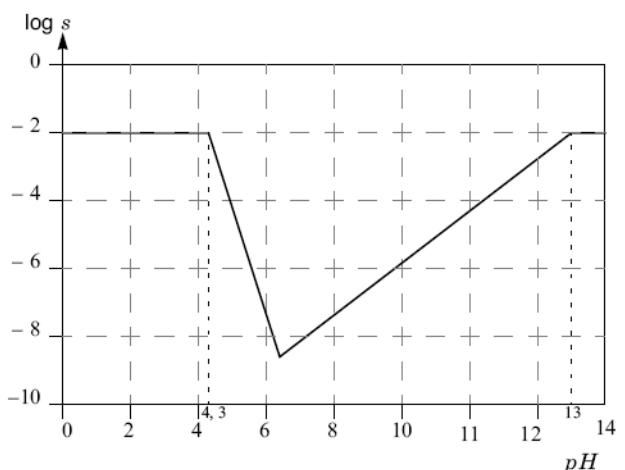
Exercice 6 : Précipitation et pH : cas d'un précipité amphotère

En solution aqueuse, le cation Cr^{3+} donne avec les ions hydroxyde un précipité $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ et un complexe Cr(OH)_4^- . En solution, la solubilité de l'hydroxyde peut s'écrire : $s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr(OH)}_4^-]$

La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH est donnée ci-contre, pour une concentration totale $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en chrome III en solution.

On note :

- K_s , le produit de solubilité de $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$
- β_4 , la constante de complexation de Cr(OH)_4^-
- K_e , le produit ionique de l'eau



1. Pourquoi peut-on parler pour $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ d'hydroxyde « amphotère » ? Ecrire les bilans de dissolution correspondants (en milieu acide et basique). Donner l'expression des constantes d'équilibre de ces réactions en fonction de K_e , K_s et β_4 .
2. Montrer que le graphe $ps = f(pH)$, donné ci-dessus, permet de placer, sur un axe gradué en pH , les domaines de $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$, Cr^{3+} et de Cr(OH)_4^- . S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?
3. Définir le produit de solubilité K_s de $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ puis retrouver sa valeur en exploitant le graphique.
4. Déterminer la valeur de la constante globale de formation β_4 de Cr(OH)_4^- en exploitant le graphique.

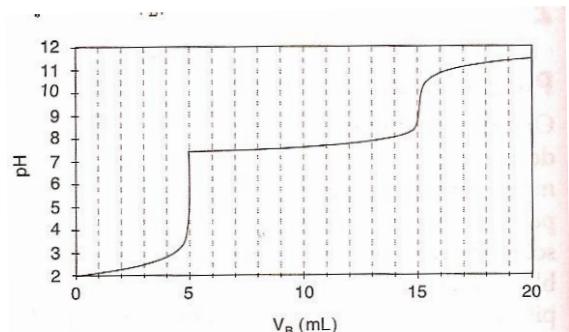
Exercice 7 : Titrage d'une solution acidifiée d'ion nickel II

Données :

$$pK_s(\text{Ni(OH)}_2) = 16$$

1. Calculer le pH de début de précipitation de Ni(OH)_2 d'une solution de nickel II à $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Tracer le diagramme d'existence associé.

2. Un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique ($C_1 \approx 20 \text{ mmol/L}$) et de sulfate de nickel II ($C_2 \approx 20 \text{ mmol/L}$) est titré par une solution d'hydroxyde de sodium ($C_B = 36 \text{ mmol/L}$). On donne, ci-contre, la courbe de titrage correspondante :



- a. Indiquer les équations-bilan des réactions (et la valeur de leur constante) se produisant dans chacun des domaines.
- b. Déterminer les valeurs précises des concentrations C_1 et C_2 .

Exercice 9 : Titrage des ions chlorure par la méthode de Charpentier-Volhard

Cette méthode est un dosage en retour des ions chlorure dans le lait, par les ions argent Ag^+ . Certains constituants du lait peuvent réagir avec les ions Ag^+ et ainsi fausser le dosage. C'est pourquoi on réalise un traitement préalable du lait (minéralisation) qui ne sera pas décrit dans cette partie.

Le principe de la méthode de Charpentier-Volhard est le suivant :

Première étape — Réaction des ions chlorure présents dans le lait avec un excès d'ions Ag^+ pour former un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl(s) .

Deuxième étape — Après filtration, l'excès d'ions Ag^+ est dosé par une solution de thiocyanate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{SCN}^-$) pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent AgSCN(s) .

Troisième étape — Repérage de la fin de précipitation de AgSCN(s) grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré, l'alun de Fe(III), qui forme, avec l'excès d'ions thiocyanate SCN^- , un complexe de formule $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Le milieu prend alors une teinte « rose saumon ».

Protocole

On dissout une masse $m = 6,33$ g de poudre de lait dans $V_S = 100$ mL d'eau tiède. On ajoute $V_1 = 50$ mL de solution de nitrate d'argent à la concentration $C_{\text{Ag}^+} = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ puis on procède à la minéralisation. Le milieu est rendu acide par ajout de $V_2 = 10$ mL d'acide nitrique.

On prélève $V_0 = 50$ mL de la solution précédente, on ajoute 1 mL de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal et on dose par une solution de thiocyanate d'ammonium à $C_{\text{SCN}^-} = 2,50 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$. La couleur rose saumon apparaît pour un volume $V_{eq} = 20$ mL de thiocyanate d'ammonium versé.

1. Écrire les équations des réactions intervenant dans les trois étapes de cette méthode. Peut-on considérer ces réactions comme totales ?
2. La méthode de Charpentier-Volhard nécessite un milieu fortement acide. Justifier.
3. La coloration « rose saumon » est perceptible lorsque la concentration du complexe est égale à $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$. En considérant que la concentration totale en indicateur coloré est sensiblement constante et égale à $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, calculer la concentration en ions Ag^+ à l'apparition de la couleur « rose saumon ». Cette méthode vous paraît-elle précise ?
4. Calculer la quantité d'ions argent restant dans le prélèvement de volume $V_0 = 50$ mL, puis la quantité d'ions chlorure présente initialement dans la masse $m = 6,33$ g de poudre de lait. En déduire la teneur en chlorure, exprimée en gramme d'ions chlorure pour 100 g de poudre de lait. L'étiquette indique une quantité de 505 mg de Cl^- dans 100 g de poudre de lait. Conclure.

Données

Produits de solubilité des solides

AgCl(s)	$K_{S1} = 10^{-9,80}$
AgSCN(s)	$K_{S2} = 10^{-12,0}$
$\text{Fe(OH)}_3\text{(s)}$	$K_{S3} = 10^{-38,0}$

Constantes de formation β des complexes

$$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} \quad \log \beta = 2,90$$

Masse molaire : $M(\text{Cl}^-) = 35,5$ g.mol $^{-1}$