

## TD Chimie n°9 : Equilibres de précipitation en solution aqueuse

### 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  $\text{CaF}_2$ .

1. Calculer la solubilité du fluorure de calcium  $\text{CaF}_{2(s)}$  dans l'eau pure.
2. Dans 100 mL de solution contenant initialement  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$ . Combien de gouttes, de solution aqueuse d'ions fluorure  $\text{F}^-$  à  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , faut-il ajouter pour que le fluorure de calcium solide  $\text{CaF}_{2(s)}$  apparaisse en solution ?
3. Dans 100mL de solution  $S_0$  contenant initialement  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , on verse 100mL d'une solution aqueuse contenant des ions fluorure à la concentration  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient une solution  $S_1$  à laquelle sont ajoutés, sans variation de volume,  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ion baryum  $\text{Ba}^{2+}$ . On obtient une solution  $S_2$ . La solution  $S_2$  contient-elle du fluorure de baryum solide ?

Données :  $pK_{S1}(\text{CaF}_2) = 10,5$  ;  $pK_{S2}(\text{BaF}_2) = 6,0$  ;  $V_{\text{goutte}} \approx 40 \mu\text{L}$ .

### Exercice 2 : Condition d'existence d'un précipité et redissolution

1. On considère 1,0 L d'une solution  $S$  de nitrate de cuivre II,  $(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-)$  de concentration  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  s'entoure en fait spontanément de 6 molécules d'eau pour former une espèce  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  appelé ion  $\text{Cu}^{2+}$  hydraté, capable de céder un proton  $\text{H}^+$  en réagissant sur l'eau.
  - a. Donner la base conjuguée de l'ion  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'ion  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  avec l'eau.
  - b. Le pH de la solution  $S$  obtenue vaut 4,6. Déterminer le  $pK_A$  de l'acide faible  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (on pourra écrire  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  sous la forme  $\text{AH}$ ).
2. Sachant que  $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 20$ , vérifier qu'une solution de nitrate de cuivre à  $0,010 \text{ mol/L}$  ne contient aucun précipité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ .
3. On considère 1,0L d'une solution contenant  $10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$  tamponnée à  $\text{pH} = 10,0$ . Quelle est la quantité minimale  $n$  (en mol) de  $\text{NH}_3$  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 3 : Précipitation et pH : cas d'un anion basique

Données : Constantes acido-basiques à  $25^\circ\text{C}$ :  $pK_A(\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-) = 6,3$  ;  $pK_A(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

Le carbonate de lithium,  $\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$ , est un composé peu soluble dans l'eau. En milieu fortement basique ( $\text{pH} > 12$ ), sa solubilité est de l'ordre de  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  et de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

1. Déterminer le produit de solubilité du carbonate de lithium à  $25^\circ\text{C}$  et à  $100^\circ\text{C}$ .
2. La réaction de dissolution du carbonate de lithium est-elle endo ou exothermique ? Justifier. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de dissolution du carbonate de lithium (on se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham).
3. On se place, à présent, à  $25^\circ\text{C}$  et à  $\text{pH} = 4,0$ .
  - a. Comment s'exprime la solubilité  $s$  du carbonate de lithium en fonction des concentrations des espèces dissoutes, majoritairement présentes ?
  - b. En déduire l'expression de  $s$  en fonction de  $K_s = K_s(\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)})$ ,  $K_{A1} = K_A(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-)$ ,  $K_{A2} = K_A(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-})$  et  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ .
  - c. Réalisez l'application numérique et concluez.

### Exercice 4 : Précipitation et pH : cas d'un précipité amphotère

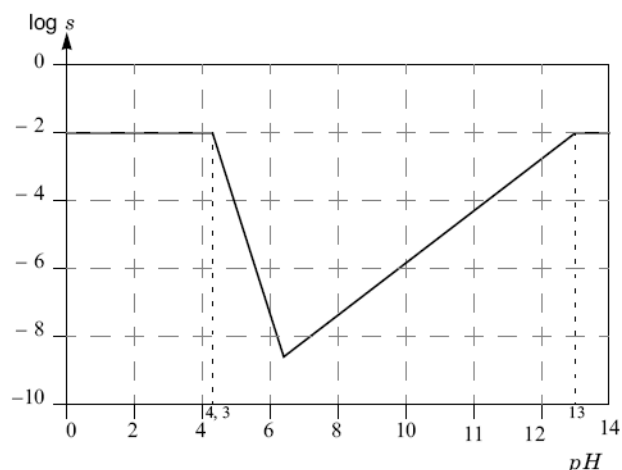
En solution aqueuse, le cation  $\text{Cr}^{3+}$  donne avec les ions hydroxyde un précipité  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$  et un complexe  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . En solution, la solubilité de l'hydroxyde peut s'écrire :

$$s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$$

La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH est donnée ci-contre, pour une concentration totale  $C_0$  en chrome III en solution.

On note :

- $K_s$ , le produit de solubilité de  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$
- $\beta_4$ , la constante de complexation de  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
- $K_e$ , le produit ionique de l'eau



1. Pourquoi peut-on parler pour  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$  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  $\beta_4$ .
2. Montrer que le graphe  $ps = f(pH)$ , donné ci-dessus, permet de placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?
3. Déterminer la valeur de  $C_0$ .
4. Définir le produit de solubilité  $K_s$  de  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$  puis retrouver sa valeur en exploitant le graphique.
5. Déterminer la valeur de la constante globale de formation  $\beta_4$  de  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  en exploitant le graphique.

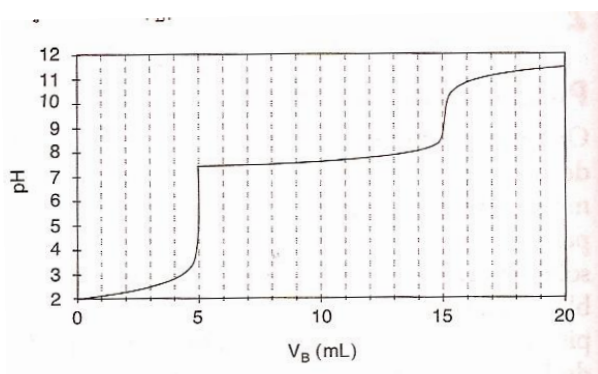
### Exercice 5 : Titrage d'une solution acidifiée d'ion nickel II

Données :

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

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

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



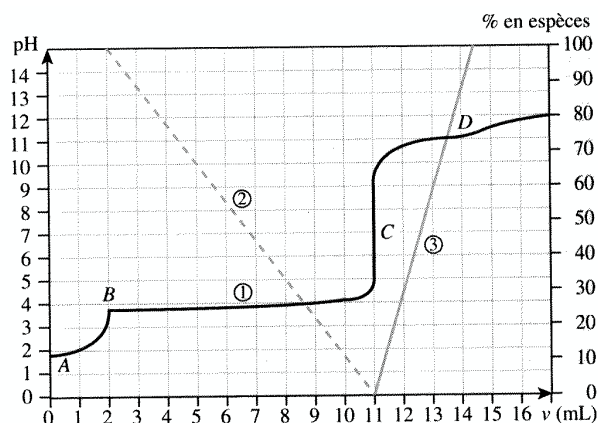
- a. Indiquer les équations-bilan des réactions (et la valeur de leur constante) se produisant dans chacun des domaines.
- b. Déterminer les valeurs précises des concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .

### Exercice 6 : Titrage d'une solution acidifiée d'ion aluminium III

L'ion aluminium III,  $\text{Al}^{3+}$ , en présence d'ions hydroxyde, est susceptible de former un précipité,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  ou un complexe  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

Le document ci-contre donne les graphes obtenus par simulation du dosage de  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration  $C_1$  et du chlorure d'aluminium ( $\text{Al}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$ ) à la concentration  $C_2$  par une solution de soude à  $0,100$  mol.L $^{-1}$ . Les courbes tracées représentent  $\text{pH} = f(V)$  et le % de chacune des espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est-à-dire  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

1. Identifier chacune des courbes. Pour chacune des portions AB, BC et CD, écrire l'équation chimique de la réaction support du titrage qui se produit.
2. Déterminer  $C_1$  et  $C_2$ .
3. Déterminer  $K_s(\text{Al}(\text{OH})_{3(s)})$  puis  $\beta_4(\text{Al}(\text{OH})_4^-)$ .



### **Exercice 7 : 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  $\text{Ag}^+$ . Certains constituants du lait peuvent réagir avec les ions  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^+$  pour former un précipité blanc de chlorure d'argent  $\text{AgCl(s)}$ .

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

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

#### **Protocole**

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

On prélève  $V_0 = 50 \text{ mL}$  de la solution précédente, on ajoute  $1 \text{ mL}$  de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal et on dose par une solution de thiocyanate d'ammonium à  $C_{\text{SCN}^-} = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La couleur rose saumon apparaît pour un volume  $V_{eq} = 20 \text{ mL}$  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  $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . En considérant que la concentration totale en indicateur coloré est sensiblement constante et égale à  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , calculer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  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  $V_0 = 50 \text{ mL}$ , puis la quantité d'ions chlorure présente initialement dans la masse  $m = 6,33 \text{ g}$  de poudre de lait. En déduire la teneur en chlorure, exprimée en gramme d'ions chlorure pour  $100 \text{ g}$  de poudre de lait. L'étiquette indique une quantité de  $505 \text{ mg}$  de  $\text{Cl}^-$  dans  $100 \text{ g}$  de poudre de lait. Conclure.

#### **Données**

##### **Produits de solubilité des solides**

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

##### **Constantes de formation $\beta$ des complexes**

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

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