

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 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 $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ d'ions calcium Ca^{2+} . Combien de gouttes, de solution aqueuse d'ions fluorure F^- à $1,00 \cdot 10^{-1}$ 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 $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ d'ions calcium Ca^{2+} , on verse 100mL d'une solution aqueuse contenant des ions fluorure à la concentration $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. On obtient une solution S_1 à laquelle sont ajoutés, sans variation de volume, $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'ion baryum Ba^{2+} . On obtient une solution S_2 . La solution S_2 contient-elle du fluorure de baryum solide ?

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

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 $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. L'ion 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 Cu^{2+} hydraté, capable de céder un proton 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 AH).
2. Sachant que $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 20$, vérifier qu'une solution de nitrate de cuivre à 0,010 mol/L ne contient aucun précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$.
3. On considère 1,0L d'une solution contenant 10^{-3} mol de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ tamponnée à $\text{pH} = 10,0$. 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 3 : Précipitation et pH : cas d'un anion basique

Données : Constantes acido-basiques à 25°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 mol.L⁻¹ à 25°C et de 0,10 mol.L⁻¹ à 100°C.

1. Déterminer le produit de solubilité du carbonate de lithium à 25°C et à 100°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°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 conclure.

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

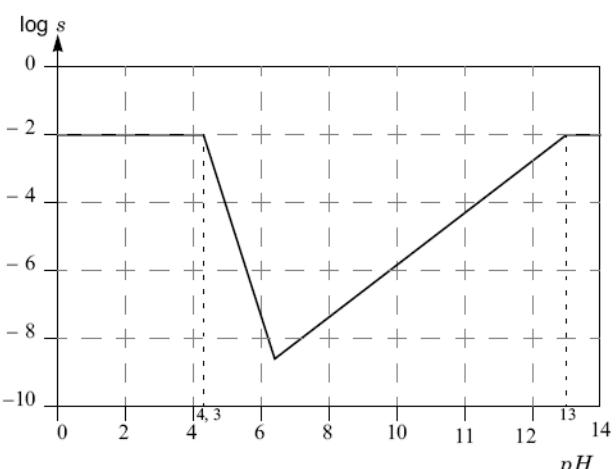
En solution aqueuse, le cation Cr^{3+} donne avec les ions hydroxyde un précipité $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ et un complexe $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. En solution, la solubilité de l'hydroxyde peut s'écrire :

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

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

On note :

- K_s , le produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$
- β_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 β_4 .
2. Montrer que le graphe $ps = f(pH)$, donné ci-dessus, permet de placer, sur un axe gradué en $p\text{H}$, les domaines de $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$, 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 β_4 de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ en exploitant le graphique.

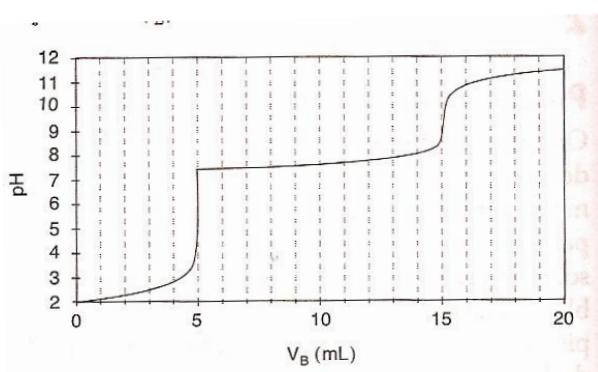
Exercice 5 : Titrage d'une solution acidifiée d'ion nickel II

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 $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ 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 :



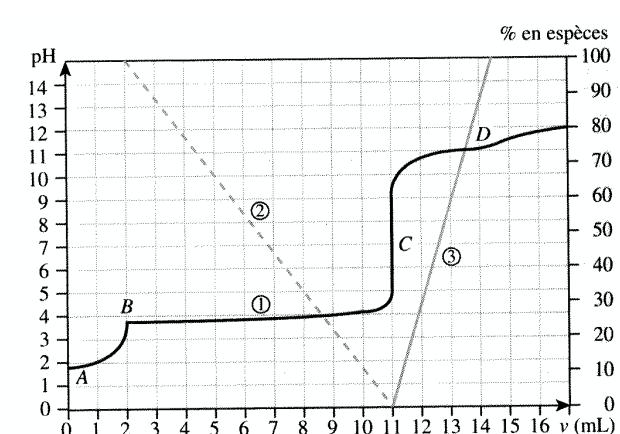
a. Indiquer les équations-bilan des réactions (et la valeur de leur constante) se produisant dans chacun des domaines.

b. Déterminer les valeurs précises des concentrations C_1 et C_2 .

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

L'ion aluminium III, 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 $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ 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 $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Les courbes tracées représentent $\text{pH} = f(V)$ et le % de chacune de espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est-à-dire 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 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 $m = 6,33 \text{ g}$ 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 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 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 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

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

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