



## TD 6 – Equilibre de précipitation

### Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Ecrire la réaction de dissolution d'un cristal ionique et exprimer le produit de solubilité associé.
- Calculer la solubilité d'un cristal ionique.
- Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.
- Tracer et utiliser les diagrammes d'existence de précipités.
- Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

#### Exercice 1 : Dissolution d'un composé ionique solide

★★★

✓ Solubilité d'un composé ionique solide

L'ion calcium  $Ca^{2+}$  forme avec l'ion phosphate un composé solide  $(Ca)_3(PO_4)_2(s)$ .

- 1) Ecrire la réaction de dissolution d'orthophosphate de calcium.
- 2) Calculer la masse que l'on peut dissoudre dans 50 L d'eau sachant que  $K_s = 10^{-26}$ . On donne :  $M(Ca) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(P) = 31 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### Exercice 2 : Calcul d'un produit de solubilité

★★★

✓ Solubilité d'un composé ionique solide

L'ion plomb  $Pb^{2+}$  forme avec l'ion chlorure un composé solide  $PbCl_2(s)$ . Sachant que l'on peut dissoudre au maximum 2,2 g de chlorure de plomb dans 500 mL d'eau, calculer le produit de solubilité. On donne  $M(Pb) = 207 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### Exercice 3 : pH du béton

★★★

✓ Solubilité d'un composé ionique solide  
✓ Calcul d'un pH

L'ordre de grandeur du pH dans le béton est donné par le pH d'une solution aqueuse saturée en hydroxyde calcium  $Ca(OH)_2(s)$ . On donne :  $pK_s(Ca(OH)_2(s)) = 5,2$ .

Calculer le pH d'une solution saturée en  $Ca(OH)_2(s)$

**Exercice 4 : Prédiction d'un état final**

★★★

✓ *Condition de précipitation*

On dispose de deux solutions, l'une de nitrate de plomb ( $Pb^{2+}, 2 NO_3^-$ ), l'autre de chlorure de sodium ( $Na^+, Cl^-$ ) de concentrations initiales respectives  $C_1$  et  $C_2$ . On prélève un même volume  $V_0 = 10$  mL de chaque solution que l'on mélange l'une à l'autre. Le produit de solubilité du chlorure de plomb  $PbCl_{2(s)}$  vaut  $K_s = 1.2 \cdot 10^{-5}$ .

- 1) Calculer les concentrations en ions  $Pb^{2+}$  et  $Cl^-$  après mélange en fonction de  $C_1$  et  $C_2$ .
- 2)  $C_1 = 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $C_2 = 0,40 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . La solution est-elle saturée ?
- 3)  $C_1 = 0,004 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $C_2 = 0,002 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . La solution est-elle saturée ?

**Exercice 5 : Précipitation du sulfate d'argent**

★★★

✓ *Condition de précipitation*

Quelle est la concentration molaire minimum d'une solution de nitrate d'argent ( $Ag^+, NO_3^-$ ) pour que lorsqu'on mélange un volume  $V_1 = 20$  mL d'une solution de sulfate de sodium ( $Na^+, SO_4^{2-}$ ) de concentration  $C_1 = 0,050$  mol/L et un volume  $V_2 = 40$  mL de nitrate d'argent, il y ait précipitation de sulfate d'argent ? On donne  $pK_s (Ag_2SO_{4(s)}) = 4,8$ .

**Exercice 6 : Précipitation sélective**

★★★

- ✓ *Diagramme d'existence*
- ✓ *pH de précipitation*

L'objectif est de déterminer si une séparation du cuivre et du fer est possible en précipitant sélectivement un des deux hydroxydes. La solution étudiée est une solution de nitrate de cuivre ( $Cu^{2+}, 2 NO_3^-$ ) et de chlorure de fer (III) ( $Fe^{3+}, 3 Cl^-$ ), tous deux à la concentration molaire  $C = 0.025 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

On donne :  $K_{s1}(Cu(OH)_{2(s)}) = 2,8 \cdot 10^{-19}$  et  $K_{s2}(Fe(OH)_{3(s)}) = 9,1 \cdot 10^{-35}$

- 1) Pour chaque hydroxyde de fer, calculer le *pH* de début de précipitation de l'hydroxyde de fer et en déduire le diagramme d'existence de l'hydroxyde de fer.
- 2) On considère qu'on a séparé les ions si 99% d'un des ions a précipité sans que l'autre ne précipite.
  - a) Superposer les diagrammes d'existence des deux précipités. A quelle condition sur le *pH*, peut-on faire précipiter un seul des deux ions ? lequel ?
  - b) Calculer le *pH* correspondant à la précipitation de 99% de cet ion. Conclure.

**Exercice 7 : Récupération du nickel présent dans un déchet par précipitation sélective**

★★★

- ✓ *Constante d'acidité*
- ✓ *Condition de précipitation*
- ✓ *Diagramme de prédominance*

Toutes les solutions sont aqueuses et sont prises à 25 °C.

Le sulfure d'hydrogène  $H_2S$  est un diacide.

Constantes d'acidité :  $pK_{a1}(H_2S/HS^-) = 7,00$  ;  $pK_{a2}(HS^-/S^{2-}) = 13$

Constantes de solubilité :  $pK_{s1}(NiS) = 25,0$  ;  $pK_{s2}(FeS) = 18,4$

Masses molaires :  $M(Fe) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(Ni) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces, sur un axe de  $pH$ .
- 2) Le  $pH$  d'une solution de sulfure d'hydrogène de concentration  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  vaut 4,2, quelle est l'espèce prédominante ?
- 3) Établir l'expression de la concentration en ions sulfure  $[S^{2-}]$  en fonction des constantes d'acidités  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ , de la concentration en ions oxonium  $[H_3O^+]$  et de la concentration  $[H_2S]$ .

### Précipitation sélective

Un échantillon de 3g de déchets métalliques contenant 5 % de nickel et 15 % de fer (% en masse) est mis à réagir avec un acide fort qui fait passer ces éléments en solution à l'état d'ions  $Ni^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ . Le volume de la solution est ajusté à 250 mL avec de l'eau déminéralisée. Soit  $S$  la solution obtenue.

- 4) Calculer la concentration en  $Ni^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  de la solution  $S$ .

On fait barboter du sulfure de dihydrogène dans cette solution (sans changement de volume) de telle sorte que la concentration de la solution en  $H_2S$  soit constante et égale à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 5) A partir de quelle concentration en ion sulfure,  $FeS$  commence-t-il à précipiter ?
- 6) En déduire la valeur de  $[H_3O^+]$  correspondante puis le  $pH$  de la solution lorsque  $FeS$  commence à précipiter ?
- 7) Quelle est la concentration en ions sulfure dans la solution lorsque 99,9% des ions  $Ni^{2+}$  ont précipité ? Quel est le  $pH$  correspondant ?
- 8) Dans quel domaine de  $pH$  doit on se placer pour éviter de précipiter l'élément fer tout en précipitant 99,9 % de l'élément nickel ?