

# Dissolution et précipitation

## Travaux Dirigés

### Méthodologie : Comment travailler les exercices ?

#### Avant la séance de TD :

- Sur une feuille de brouillon, avec un crayon à la main et le chapitre ouvert sous les yeux.
- Essayer des « trucs » même si cela n'aboutit pas.
- Faire des schémas complets et suffisamment grands.
- Ne rien écrire sur l'énoncé de TD afin de pouvoir refaire les exercices après la correction en classe.
- Réfléchir environ 10 à 15 min sur chaque exercice demandé. Si vous bloquez complètement sur une question/un exercice, passez à la suite au bout de 10 min, et me poser des questions.

#### Après la séance de TD :

- Refaire les exercices corrigés ensemble, sans regarder le corrigé dans un premier temps.
- Une fois l'exercice terminé ou si vous êtes totalement bloqué, reprendre avec le corrigé.

### En autonomie

Cahier d'entraînement : [fiche n°22](#) : 22.14 à 22.16

### Savoir-faire

#### Savoir-faire 1 - Savoir exprimer la constante de solubilité de précipités

- Q1.** Exprimer le  $K_s$  de  $AgCl$ ,  $PbSO_4$  et  $Ag_2CrO_4$ . On donne la formule de l'ion plomb :  $Pb^{2+}$ .
- Q2.** Écrire l'équation de précipitation du chromate d'argent  $Ag_2CrO_4$  puis calculer la constante de cet équilibre de précipitation. On donne  $pK_s = 4,92$ .

#### Savoir-faire 2 - Établir la relation entre $s$ et $K_s$

On introduit, dans 100mL d'eau une masse  $m$  de chlorure de sodium  $NaCl_{(s)}$ . A partir d'une masse  $m_s = 37,5$  g, le sel ne se dissout plus.

- Q1.** Déterminer la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau.
- Q2.** En déduire son  $pK_s$ .

Données :  $M(Cl) = 35,5$  g.mol<sup>-1</sup>,  $M(Na) = 23,0$  g.mol<sup>-1</sup>

- Q3.** Exprimer la solubilité  $s$  du chlorure d'argent  $AgCl$  en fonction de son produit de solubilité  $K_s \approx 10^{-10}$  (à 25°C).
- Q4.** Même question pour le sulfate d'argent  $Ag_2SO_4$  (constitué des ions  $Ag^+$  et  $SO_4^{2-}$ ), pour lequel  $pK_s = 4,17$  (à 25°C).

#### Savoir-faire 3 - Montrer l'existence ou l'absence de précipité

##### Dissolution d'un solide :

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent :  $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$  ( $K_s = 10^{-10}$ ). On introduit une masse  $m$  de  $AgCl$  dans  $V = 100$  mL d'eau pure.

Comme il y a un solide, on raisonne avec un tableau d'avancement en quantité de matière.

- Q1.** Déterminer l'avancement d'équilibre  $\xi_{eq}$  (en supposant l'équilibre atteint).
- Q2.** On introduit initialement  $n_0 = 1.10^{-5}$  mol de  $AgCl$ . Déterminer  $\xi_{max}$ .
- Q3.** Conclure : reste-t-il du solide ? Que vaut  $\xi_f$  ? Déterminer les quantités de matière finales.
- Q4.** On introduit initialement  $n_0 = 0,5.10^{-6}$  mol de  $AgCl$ . Mêmes questions.

##### Précipitation :

**Q5.** On mélange  $V_1 = 5$  mL d'une solution de nitrate de plomb ( $Pb^{2+}, 2NO_3^-$ ) à  $c_1 = 0,015$  mol.L<sup>-1</sup> avec  $V_2 = 10$  mL d'une solution de bromure de sodium ( $Na^+, Br^-$ ) à  $c_2 = 0,0030$  mol.L<sup>-1</sup>. Le précipité  $PbBr_2$  se forme-t-il ? Donnée :  $K_s(PbBr_2) = 4,7.10^{-6}$

**Q6.** Même question avec  $c_2 = 0,30$  mol.L<sup>-1</sup>.

### Savoir-faire 4 - Tracer un diagramme d'existence d'un précipité

A une solution de nitrate d'argent à  $c = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup> on ajoute *sans variation de volume* une solution d'iode de potassium.

- Q1.** Déterminer la valeur de  $pI$  pour laquelle  $AgI$  ( $pK_s = 16,2$ ) précipite.
- Q2.** Tracer le diagramme d'existence du précipité en fonction du  $pI$ .
- Q3.** Donner l'allure du diagramme de distribution de l'ion  $Ag^+$ .

### Savoir-faire 5 - Calculer la solubilité en fonction du milieu (effet d'ion commun)

On donne  $pK_s(AgBr) = 12,3$  à 25°C. Calculer la solubilité du bromure d'argent :

- Q1.** Dans l'eau pure.
- Q2.** Dans une solution aqueuse de bromure de sodium à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.

### Savoir-faire 6 - Établir la dépendance de $s$ par rapport au pH

Soit une solution contenant des ions fer III à une concentration  $c_0 = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>.

On y ajoute de la soude concentrée sans variation de volume.

- Q1.** Déterminer le  $pH$  à partir duquel le précipité d'hydroxyde de fer ( $pK_s = 38$ ) se forme.

### Savoir-faire 6bis - Établir la dépendance de $s$ par rapport au pH

L'éthanoate d'argent  $AgCH_3COO_{(s)}$  est un sel peu soluble à propriétés acido-basiques.

- Q1.** Exprimer la solubilité molaire  $S_m$  de deux façons différentes.
- Q2.** On pose  $h = \frac{[H_3O^+]}{c_0}$  l'activité des ions oxonium. Utiliser les constantes d'équilibre  $K_s$  et  $K_a$  pour exprimer  $S_m(h)$ .
- Q3.** Simplifier l'expression trouvée si  $pH > pK_a + 1$  et si  $pH < pK_a - 1$ . En déduire l'expression de  $pS_m$  en fonction du  $pH$  dans les 2 cas.
- Q4.** Tracer  $pS_m = f(pH)$ .
- Données :  $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$  ;  $pK_s(AgCH_3COO) = 2,7$ .

### Exercices incontournables

#### Exercice 1 : Calculs de solubilité (★ ★ ★)

On donne  $pK_s(PbCl_2) = 4,9$  dans l'eau à 25°C. Ce solide se décompose en ions  $Pb^{2+}$  et  $Cl^-$ .

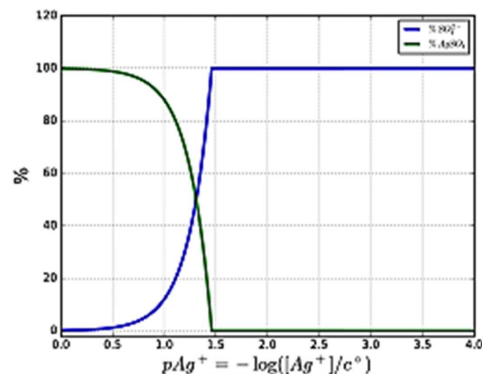
- Q1.** Déterminer la valeur de la solubilité de  $PbCl_{2(s)}$  dans l'eau pure.
- Q2.** Comparer la solubilité précédente à celle du même solide, mais dans une solution contenant déjà des ions  $Pb^{2+}$  en concentration  $c_0 = 0,2$  mol/L. On utilisera à un moment donné l'hypothèse  $c_0 \gg s$ .

Lorsqu'on dissout de l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  jusqu'à saturation, la solution possède un  $pH$  égal à 10,5.

- Q3.** En déduire le  $pK_s$  de  $Mg(OH)_2$ . On indique que les ions qui interviennent sont les ions magnésium  $Mg^{2+}$  et hydroxyde  $OH^-$ .

**Exercice 2 : Exploiter un diagramme de distribution (★★★)**

On donne le diagramme de distribution du couple  $Ag_2SO_4/SO_4^{2-}$  pour une concentration totale en espèces sulfurées égale à  $c_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .



1. Ecrire l'équation de dissolution du sulfate d'argent dans l'eau.
2. Exprimer la constante d'équilibre associée à cette réaction.
3. Déterminer graphiquement la concentration des ions  $Ag^+$  à la limite de la précipitation.
4. En déduire le produit de solubilité du sulfate d'argent.

**Exercice 3 : Influence du pH (★★★)**

La solubilité (massique) de l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$  dans l'eau vaut  $S = 1,5 \text{ mg/L}$  à  $25^\circ\text{C}$ . On donne  $M(Fe) = 56 \text{ g/mol}$  ;  $M(O) = 16 \text{ g/mol}$  ;  $M(H) = 1 \text{ g/mol}$ .

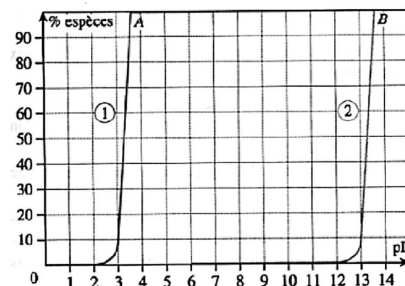
1. Calculer le produit de solubilité.
2. Calculer le  $pH$  qui correspond à la précipitation de l'hydroxyde ferreux.
3. Prévoir comment la solubilité évolue dans une solution de soude à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ , puis la calculer.

**Exercice 4 : Précipitations compétitives (★★★)**

On dispose d'une solution contenant des ions  $Pb^{2+}$  et  $Hg^{2+}$ , tous deux en concentration  $c_0 = 0,10 \text{ mol/L}$ . On y verse progressivement une solution contenant des ions iodures. Si les concentrations sont suffisantes, deux précipités peuvent se former :  $PbI_2$  et  $HgI_2$ . On parle de précipitation compétitive.

On indique que le précipité  $PbI_2$  est jaune, alors que  $HgI_2$  est rouge-orangé. Lorsqu'on verse  $I^-$ , on voit d'abord apparaître un précipité rouge-orangé, puis un précipité jaune.

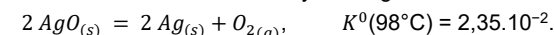
Le diagramme ci-contre donne l'évolution des fractions molaires en cations métalliques en fonction de  $pI = -\log([I^-])$ . Un point anguleux est caractéristique du phénomène de rupture d'équilibre et d'apparition ou de disparition d'un précipité.



1. Identifier les deux courbes tracées parmi  $[Pb^{2+}]/c_0$  et  $[Hg^{2+}]/c_0$  (attention au sens dans lequel on se déplace dans le graphique lorsqu'on ajoute  $I^-$ , car  $pI = -\log([I^-])$ ).
2. En déduire les produits de solubilité de  $PbI_2$  et  $HgI_2$ .

**Exercices d'entraînement****Exercice 5 : Rupture d'équilibre (★★★)**

On considère la réaction de dissociation de l'oxyde d'argent :



Elle a lieu dans un réacteur de volume  $V = 2 \text{ L}$ , à température constante ( $98^\circ\text{C}$ ). On place initialement  $n_0 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de  $AgO_{(s)}$ .

1. Déterminer la composition dans l'état final.
2. Même question si  $n_0 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

**Exercice 6 : Précipitations compétitives (bis) (★★★)**

On dispose d'une solution contenant les ions  $Cl^-$  et  $I^-$  à la même concentration  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître,  $AgCl$  et  $AgI$ .

Les précipitations sont dites compétitives. Elles sont successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1% de sa valeur initiale, et simultanées sinon.

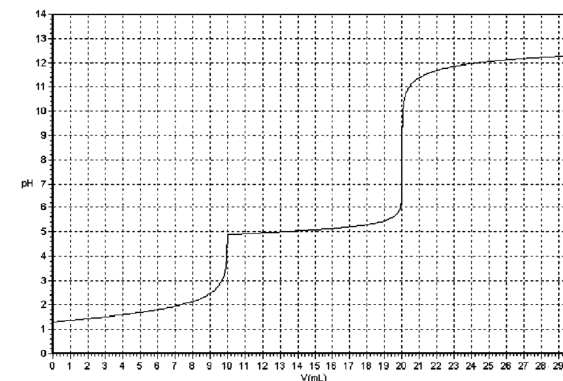
Données :  $K_s(AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$  et  $K_s(AgI) = 7,9 \cdot 10^{-17}$

1. Déterminer la concentration minimale en  $Ag^+$  à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bécher.
2. Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

**Exercice 7 : Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre(II)**

On réalise le titrage pH-métrique de  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'acide nitrique ( $H_3O^+ + NO_3^-$ ), acide fort, et de nitrate de cuivre (II) ( $Cu^{2+} + 2 NO_3^-$ ) par de la soude ( $Na^+ + HO^-$ ) à la concentration  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . La courbe de titrage obtenue est donnée ci-dessous.

Données : à  $T = 298 \text{ K}$  :  $K_s(Cu(OH)_2(s)) = 10^{-20}$  ;  $K_e = 10^{-14}$



1. En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage et calculer leur constante d'équilibre.
2. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier. Indication : pour comparer deux réactions il faut toujours avoir le même nombre stœchiométrique pour l'espèce qui est impliquée dans les deux.
3. À partir d'une lecture graphique des volumes équivalents, calculer la concentration  $c_1$  de la solution initiale en acide nitrique et calculer la concentration  $c_2$  de la solution initiale en ions cuivre(II).