

## EXERCICES

**EXERCICE 1 : PRECIPITATION DE CHLORURE DE PLOMB ?**

On mélange deux solutions, l'une de nitrate de plomb, l'autre de chlorure de sodium, de telle sorte que les concentrations apportées dans le mélange soient :

- 1)  $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_{\text{Cl}^-} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- 2)  $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_{\text{Cl}^-} = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- 3)  $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_{\text{Cl}^-} = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Sachant que le produit de solubilité du chlorure de plomb vaut  $K_s = 1,2 \cdot 10^{-5}$ , déterminer l'état final pour chacun des trois cas (solution limpide ou présence d'un précipité, concentration des ions).

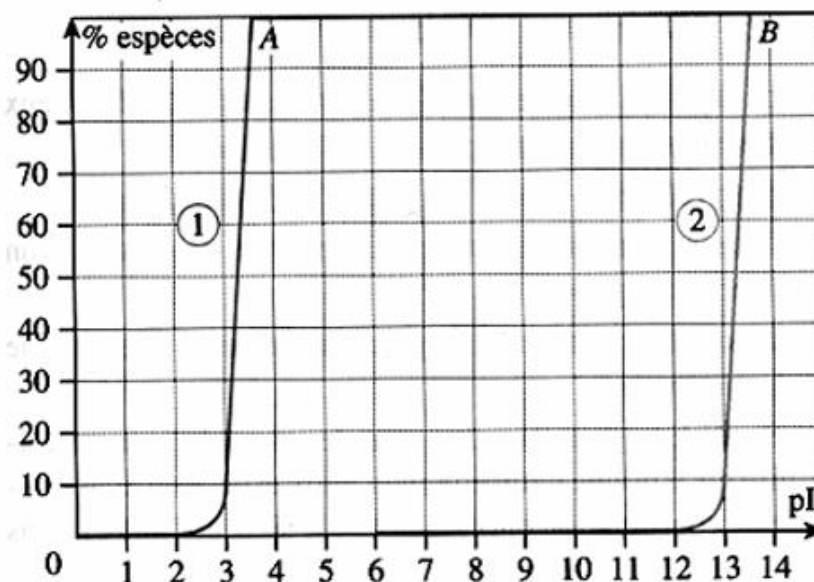
**EXERCICE 2 : COMPETITION ENTRE PRECIPITES**

L'allure du diagramme avec ses points anguleux A et B est caractéristique du phénomène de rupture d'équilibre qu'est l'apparition ou la disparition d'un précipité.

En présence d'ions iodure, les ions  $\text{Pb}^{2+}$  donnent un précipité jaune et les ions  $\text{Hg}^{2+}$  un précipité rouge-orangé.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution contenant des ions  $\text{Hg}^{2+}$  dans un tube à essais contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

- 1) Que peut-on conclure de cette dernière observation ? Écrire l'équation de la réaction (R) qui modélise le phénomène.
- 2) Le document ci-après correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , toutes deux à  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de  $\text{pI} = -\log[\text{I}^-]$ .
  - a) Identifier les deux courbes tracées (bien noter que les courbes 1 et 2 sont strictement égales à 100% à droite des points A et B respectivement).
  - b) Que représentent les points anguleux ? En déduire les produits de solubilité de  $\text{PbI}_2$  et  $\text{HgI}_2$ .
  - c) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction (R).



### EXERCICE 3 : QUELQUES CALCULS DE SOLUBILITES

- 1) Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure de plomb dans l'eau pure.
- 2) Calculer la solubilité du chlorure d'argent et du chlorure de plomb dans une solution de chlorure de sodium de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- 3) Calculer la solubilité de l'acétate d'argent dans une solution tamponnée à  $\text{pH} = 10,0$  et dans une solution tamponnée à  $\text{pH} = 3,0$  ; puis représenter l'évolution de la solubilité en fonction du  $\text{pH}$ .

Données :  $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$  ;  $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-5}$   
 $\text{p}K_s(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,7$  ;  $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

### EXERCICE 4 : LE ZINC (II) EN SOLUTION AQUEUSE

*Cet exercice est un grand classique. Connaître le comportement d'un cation métallique en solution aqueuse est essentiel en hydrométallurgie, afin de connaître le pH à choisir selon que l'on veut l'avoir en solution (pour une électrolyse ultérieure conduisant à l'obtention du métal) ou au contraire le précipiter, s'il s'agit d'une impureté à éliminer.*

On considère un grand becher contenant 1,00 L d'une solution limpide, initialement à  $\text{pH}=0,0$  et contenant une quantité  $n = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ .

On place les électrodes d'un pH-mètre dans la solution, puis on ajoute progressivement, sous agitation, de la soude avec une burette (on suppose la soude suffisamment concentrée pour qu'on puisse négliger la variation de volume).

À partir d'une certaine quantité de soude ajoutée, on observe l'apparition d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Au fur et à mesure qu'on ajoute de la soude, la quantité de précipité devient, dans un premier temps, de plus en plus importante, puis le précipité se redissout progressivement.

La solution redevient limpide en milieu nettement basique.

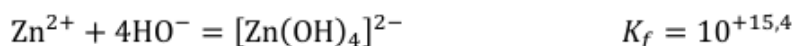
Interpréter les phénomènes observés et simuler la courbe  $\log s = f(\text{pH})$ , où  $s$  est la concentration totale en zinc dissous dans la solution.

Données :

- Le zinc(II) peut ici être se trouver dissous en solution sous deux formes : l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  libre et un ion appelé ion **zincate**, noté  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . On a donc en tout point :  $s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

- En milieu suffisamment acide, la concentration en ion zincate est négligeable.

Lorsque le milieu est suffisamment basique, l'ion zincate peut se former de manière quantitative, selon la réaction :



- On donne le produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc :  $\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 16,4$ .

Ce solide ionique est qualifié d'hydroxyde amphotère.

## EXERCICE 5 : TITRAGE D'UNE SOLUTION D'IONS CHLORURE PAR LA MÉTHODE DE MOHR

Exemple d'utilisation d'un précipité en tant qu'indicateur coloré.

On introduit dans un becher un volume  $V_0 = 40,0 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure de sodium de concentration  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Afin de vérifier la valeur de  $C_0$ , cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent, de concentration  $C_1 = 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

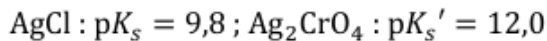
On considérera pour simplifier que la dilution est négligeable, c'est-à-dire que l'on considère le volume apporté à la burette assez faible pour considérer que le volume dans le becher reste voisin de  $V_0 = 40,0 \text{ mL}$ .

- 1) Écrire la réaction support de titrage.
- 2) Sachant qu'une goutte délivrée par une burette a environ un volume d' $1/20^{\text{ème}}$  de millilitre, la réaction de titrage débute-t-elle dès la première goutte de nitrate d'argent versé (vérifier la condition de saturation en  $\text{AgCl}$ ) ?
- 3) Calculer le volume équivalent  $V_e$ .

Afin de détecter expérimentalement cette équivalence, on ajoute dans la solution avant le titrage quelques gouttes de solution incolore de chromate de sodium  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

- 4) Sachant que les ions chromate sont susceptibles de donner avec les ions  $\text{Ag}^+$  un précipité rouge vif de chromate d'argent, calculer la concentration  $C_2$  en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité rouge se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de détecter celle-ci avec précision.
- 5) En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisait au début du titrage une concentration  $10 \times C_2$  de chromate de sodium ? une concentration  $C_2/10$  ? Commenter.

Données :



## EXERCICE 6 : TITRAGE D'UNE SOLUTION ACIDIFIÉE D'ALUMINIUM III

Le document ci-après donne les graphes obtenus par simulation du titrage 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 à la concentration  $C_2$  par une solution de soude à  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les courbes tracées représentent  $\text{pH} = f(V)$  et le pourcentage de chacune des espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est à dire  $\text{Al}^{3+}$  et  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (ion aluminate).

- 1) Identifier chacune des courbes.  
Pour chacune des portions AB, BC et CD, écrire l'équation chimique de la réaction support de titrage qui se produit.
- 2) En déduire  $C_1$  et  $C_2$ .
- 3) Déterminer  $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)$ .

