

## TD TM4 Réaction de précipitation

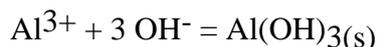
### Exercice n°1 : Influence du pH

Par addition d'une base forte  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  dans une solution contenant des ions  $\text{Al}^{3+}$  (et des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  spectateurs), il se forme successivement le précipité  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  puis l'ion complexe  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . On néglige la dilution.

On donne  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \quad pK_s = 33$

$\text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$  Réaction de formation d'un ion complexe  $K_f = 10^{35}$

1.) Déterminer les constantes des réactions suivantes :



2.) Quelles sont les valeurs de pOH et de pH de début et de fin de précipitation de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ , sachant que la solution a une concentration initiale en ions  $\text{Al}^{3+}$  de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

3.) En déduire les domaines de prédominance des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ainsi que le domaine d'existence de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  en fonction du pH.

### Exercice n°2 : Evolution en fonction du pH.

$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  (également noté  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ ) est un diacide.  $pK_{a1}=6,3$  ,  $pK_{a2}=10,3$ .

$\text{ZnCO}_3(\text{s})$  est un sel peu soluble de  $pK_s=10,8$ .

On supposera qu'il n'y a pas de dégagement de  $\text{CO}_2$  qui reste dissous.

1.) Exprimer le carré de la solubilité  $s$  en fonction de  $h=[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ .

Montrer qu'il vérifie l'équation :  $s^2 = K_s \left( 1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} \times K_{a2}} \right)$ .

2.) En utilisant le diagramme de prédominance des espèces, trouver une relation simplifiée entre la solubilité  $s$  et la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  notée  $h$  pour chaque domaine et tracer  $\text{ps}=\text{f}(\text{pH})$ .

### Exercice n°3 : Solubilité des carbonates.

Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  donnent avec les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  des sels peu solubles dont les produits de solubilité sont :  $\text{NiCO}_3(\text{s}) \quad pK_{s1}=6$  ,  $\text{MnCO}_3(\text{s}) \quad pK_{s2}=10$ .

La solution contient initialement  $[\text{CO}_3^{2-}]_0=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Ni}^{2+}]_0=[\text{Mn}^{2+}]_0=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.) Vérifier le critère de précipitation. Faire un bilan en concentration après précipitation.

2.) Quelle est la nature de ions  $\text{CO}_3^{2-}$  ?

3.) Calculer les concentrations respectives de ces ions à l'équilibre.

On donne  $pK_{A1}(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-)=6,3$   $pK_{A2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})=10,3$

4.) Décrire qualitativement ce que l'on peut observer lorsqu'on ajoute un acide fort à la solution précédente.

5.) On fixe le pH de la solution à 8. Calculer alors les concentrations en  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ .

Exercice n°4 : Méthode de Mohr.

On désire déterminer la concentration des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  contenus dans une solution de chlorure de sodium  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , en utilisant une solution de nitrate d'argent  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  de concentration  $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'équivalence est repérée par la formation d'un précipité de chromate de diargent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  de coloration rouge de produit de solubilité  $K_{S2}=10^{-12}$ . On obtient  $V_{1\text{eq}} = 10\text{mL}$ .

Le précipité  $\text{AgCl}(\text{s})$  (blanc) obtenu a un produit de solubilité  $K_{S1}=1,78 \cdot 10^{-10}$ .

- 1) Montrer que  $\text{AgCl}(\text{s})$  est plus stable que  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ .
- 2) Déterminer la concentration en ions chlorure de la solution de chlorure de sodium.
- 3) Déterminer la concentration en chromate de dipotassium  $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  à verser initialement en solution pour que la coloration rouge du chromate de diargent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  apparaisse à l'équivalence.

