



## TD C3 | Chimie



# Réaction de précipitation et dissolution



exercice sera corrigé en TD ;



exercice classique / important ; à maîtriser pour les concours ;



niveau de difficulté de l'exercice.

### Parcours d'entraînement :

S'entraîner seul	Exercices du cahier d'entraînement
Je suis à l'aise	Exercices 4, 1, 2, 6,
Je ne suis pas à l'aise	Exercices 1, 3, 5, 6, 7 et 8

### Le cahier d'entraînement

Les exercices issus du cahier d'entraînement sont à retrouver :



Exercices pour s'entraîner :

↪ section 22 : 22.14, 22.15, 22.16 ;

### Exercice 1 : Du diagramme de présence vers la courbe de distribution



d'après E. Thibierge

Dans une solution contenant initialement des ions argent  $\text{Ag}^+$  à la concentration  $C = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , nous introduisons progressivement des ions iodure  $\text{I}^-$  sans variation de volume.

On définit la proportion d'argent en solution par  $x = [\text{Ag}^+]/C$ .

Donnée :  $pK_s(\text{AgI}) = 16,2$

① Représenter  $x$  en fonction de  $pI = -\log \frac{[\text{I}^-]}{C^\circ}$ .

## Exercice 2 : Critère de précipitation



d'après E. Thibierge

On dispose de deux solutions, l'une de nitrate de plomb  $S_1$  contenant les ions ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), l'autre de chlorure de sodium  $S_2$  contenant les ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) de concentrations initiales respectives  $C_1$  et  $C_2$ .

Dans un bécher, nous préparons une solution en mélangeant un volume  $V_0 = 10\text{mL}$  de chaque solution  $S_1$  et  $S_2$ .

① Pour chaque cas suivant, déterminer l'état final (concentration des espèces dissoutes et masse des solides) :

1.  $C_1 = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$  et  $C_2 = 0,40 \text{ mol L}^{-1}$  ;
2.  $C_1 = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  et  $C_2 = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$  ;
3.  $C_1 = 0,004 \text{ mol L}^{-1}$  et  $C_2 = 0,002 \text{ mol L}^{-1}$  ;

Données : produit de solubilité  $pK_s(\text{PbCl}_2) = 4,8$ , masse molaire  $M(\text{PbCl}_2) = 278 \text{ g mol}^{-1}$

## Exercice 3 : Condition de précipitation



Nous mélangeons les trois solutions suivantes :

- $\rightsquigarrow V_1 = 20 \text{ mL}$  contenant des ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) à  $C_1 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ;
- $\rightsquigarrow V_2 = 50 \text{ mL}$  contenant des ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) à  $C_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ;
- $\rightsquigarrow V_3 = 60 \text{ mL}$  contenant des ions ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) à  $C_3 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ;

Données :  $pK_s(\text{BaSO}_4) = 10$  et  $pK_s(\text{CaSO}_4) = 4,2$ .

① Déterminer quel(s) précipité(s) est(sont) présent(s). En déduire les concentrations des espèces dissoutes et les masses des précipités à l'état final.

## Exercice 4 : Calculs de solubilité



Calculer la solubilité molaire puis massique des composés suivants :

1.  $\text{AgCl}$ ,  $pK_s = 9,75$ ,  $M = 143,2 \text{ g mol}^{-1}$  ;
2.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,  $pK_s = 11,9$ ,  $M = 331,7 \text{ g mol}^{-1}$  ;
3.  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $pK_s = 43,5$ ,  $M = 811,6 \text{ g mol}^{-1}$  ;

### Exercice 5 : Précipitation sélective



Données :  $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$  et  $pK_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32,0$ .

- ① Montrer qu'une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à la concentration  $C = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  et à  $pH = 2$  ne forme pas de précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .
- ② Nous ajoutons de la soude à cette solution, sans variation de volume (de cette façon la concentration en ion  $\text{Fe}^{2+}$  ne varie pas). Déterminer le  $pH$  pour lequel il y apparition du précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .
- ③ Calculer le  $pH$  pour lequel la solution ne contient plus qu'un pourcent des ions  $\text{Fe}^{2+}$  initialement introduits.
- ④ Mêmes questions pour l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- ⑤ En déduire une méthode de séparation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  contenus dans un acide.

### Exercice 6 : Effet d'ion commun



Données :  $pK_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 8,6$  et  $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ .

- ① Calculer la solubilité  $s$  de l'oxalate de calcium  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  dans l'eau pure.
- ② Calculer la solubilité  $s'$  de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  dans de l'eau contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  à la concentration  $C_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .
- ③ Un malade souffre de calcul rénal dont la masse est  $m = 0,768 \text{ g}$ . Ce calcul est composé uniquement d'oxalate de calcium. On lui conseille de boire. Quel sera le volume minimal d'eau nécessaire pour dissoudre ce calcul ? Même question pour une eau minérale contenant  $200 \text{ mg L}^{-1}$  d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

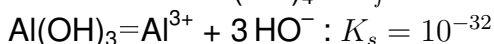
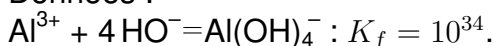
### Exercice 7 : Influence du $pH$



d'après E. Thibierge

Un hydroxyde amphotère est un précipité contenant des ions  $\text{HO}^-$ , et qui joue le rôle d'acide d'un couple et de base d'un autre couple. C'est par exemple le cas de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ , qui peut se dissoudre en  $\text{Al}^{3+}$  en milieu acide et en  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en milieu fortement basique. On s'intéresse à une solution dans laquelle la concentration totale en aluminium en l'absence de solide vaut  $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

Données :



- ① Montrer que  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}(\text{OH})_4^-$  sont des couples acide-base, et déterminer leurs constantes d'acidité.
- ② Construire le diagramme d'existence du précipité en fonction du  $pH$ , en traitant de manière séparée les deux dissolutions.

- ③ Pour quel domaine de pH a-t-on  $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] > 10[\text{Al}^{3+}]$  ? Et  $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] < [\text{Al}^{3+}]/10$ . Considérer les deux dissolutions indépendantes était-il raisonnable ?
- ④ Exprimer la solubilité  $s$  de l'hydroxyde d'aluminium dans son domaine d'existence en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $K_s$  et  $K_f$ .
- ⑤ Simplifier l'expression de  $s$  dans les domaines où l'un des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  est négligeable. En déduire l'allure du tracé de  $\log s$  en fonction du  $pH$ .
- ⑥ Déterminer la solubilité minimale de l'hydroxyde d'aluminium et le  $pH$  auquel elle est atteinte.

### Exercice 8 : Dosage par la méthode de *Mohr*



Nous dosons un volume  $V_0 = 10,00 \text{ mL}$  d'une solution contenant des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) à la concentration  $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  par une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) à la concentration  $C_1 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  en présence de 5 goutte de chromate de potassium ( $2 \text{ K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) à la concentration  $C_2 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Nous repérons l'équivalence par l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ ) qui se superpose avec un précipité blanc de chlorure d'argent ( $\text{AgCl}_{(s)}$ ) présent dès le début du dosage.

- ① Calculer le volume de nitrate d'argent attendu à l'équivalence  $V_E$ .
- ② Montrer que le chlorure d'argent précipite dès la première goutte de nitrate d'argent versée (volume d'une goutte  $V_g = 0,05 \text{ mL}$ ).
- ③ Calculer la concentration en ions chlorure présents en solution lorsque le chromate d'argent précipite.
- ④ En déduire le pourcentage d'ions chlorure dosés au moment de cette seconde précipitation. Conclure quant à la validité du dosage.

Données :  $pK_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 9,75$  et  $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 11,9$ .