



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 Ag^+ à la concentration $C = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, nous introduisons progressivement des ions iodure 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 contentant les ions ($\text{Pb}^{2+}, \text{NO}_3^-$), l'autre de chlorure de sodium S_2 contentant les ions (Na^+, 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 :

- ~~ $V_1 = 20 \text{ mL}$ contentant des ions ($\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-$) à $C_1 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;
- ~~ $V_2 = 50 \text{ mL}$ contentant des ions ($\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) à $C_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;
- ~~ $V_3 = 60 \text{ mL}$ contentant 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. AgCl , $pK_s = 9,75$, $M = 143,2 \text{ g mol}^{-1}$;
2. Ag_2CrO_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 : $pK_s(\text{Fe(OH)}_2) = 15,1$ et $pK_s(\text{Al(OH)}_3) = 32,0$.

- ① Montrer qu'une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration $C = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et à $pH = 2$ ne forme pas de précipité Fe(OH)_2 .
- ② Nous ajoutons de la soude à cette solution, sans variation de volume (de cette façon la concentration en ion Fe^{2+} ne varie pas). Déterminer le pH pour lequel il y apparition du précipité Fe(OH)_2 .
- ③ Calculer le pH pour lequel la solution ne contient plus qu'un pourcent des ions Fe^{2+} initialement introduits.
- ④ Mêmes questions pour l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)_3 .
- ⑤ En déduire une méthode de séparation des ions Fe^{2+} et 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 CaC_2O_4 dans l'eau pure.
- ② Calculer la solubilité s' de CaC_2O_4 dans de l'eau contenant des ions 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 mg L^{-1} d'ions Ca^{2+} .

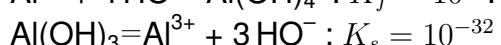
Exercice 7 : Influence du pH



d'après E. Thibierge

Un hydroxyde amphotère est un précipité contenant des ions 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 $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, qui peut se dissoudre en Al^{3+} en milieu acide et en Al(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 $\text{Al}^{3+}/\text{Al(OH)}_3$ et $\text{Al(OH)}_3/\text{Al(OH)}_4^-$ 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 $[\text{Al(OH)}_4^-] > 10[\text{Al}^{3+}]$? Et $[\text{Al(OH)}_4^-] < [\text{Al}^{3+}]/10$. 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 Al^{3+} et Al(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 (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 $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)) = 11,9$.