

# TD RC3 : Réactions de précipitation

## Questions de cours à savoir refaire

### Réactions de dissolution ou de précipitation

Utiliser le produit de solubilité  $K_s$ , constante d'équilibre de l'équation de dissolution, pour déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale. Prévoir l'état de saturation ou de non saturation en solide d'une solution.

Déterminer la solubilité et les conditions de précipitation. Utiliser des diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires en fonction d'une concentration donnée.

Étudier des facteurs influençant la solubilité et exploiter des courbes de solubilité en fonction d'une variable pertinente.

### 1 Solubilité de diverses espèces

- Déterminer la solubilité  $s$  du chlorure d'argent dont le  $pK_s$  est donné à 25°C :  $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$ .
- Comparer les solubilités du sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4$  ( $pK_{s1} = 7,8$ ) et de l'iodure de plomb  $\text{PbI}_2$  ( $pK_{s2} = 8,1$ ).

Le résultat est-il conforme à ce que l'on pourrait attendre en comparant rapidement les  $pK_s$  ?

### 2 Dissolution totale ou précipitation ?

- On verse  $n = 10^{-6}$  mol de  $\text{AgCl}(s)$  dans  $V = 1$  L d'eau. La dissolution est-elle totale ?  $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$ .

• On mélange  $V_1 = 10$  mL d'une solution de chlorure de potassium  $\text{KCl}$  à  $c_1 = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> avec un volume  $V_2 = 10$  mL de solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  à la concentration  $c_2 = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Va-t-on observer un précipité de chlorure d'argent ? Si oui, quelle quantité de matière de  $\text{AgCl}$  est formée ?

### 3 Diagrammes d'existence

• Tracer le diagramme d'existence du solide  $\text{AgI}(s)$  en fonction de  $pI$  pour une concentration initiale  $c = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup> en ions  $\text{Ag}^+$ . On donne  $pK_{s1}(\text{AgI}) = 15,2$  à 298 K.

• Tracer le diagramme d'existence du solide  $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$  en fonction de  $pOH$  pour une concentration initiale  $c = 0,01$  mol.L<sup>-1</sup> en ion  $\text{Cu}^{2+}$ . On donne  $pK_{s2}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 18,3$  à 298 K.

### 4 Effet d'ion commun : chlorure d'argent et chlorure de sodium

On dispose d'une solution non saturée de  $\text{NaCl}$  à la concentration  $c_0 = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>. On y ajoute suffisamment de chlorure d'argent  $\text{AgCl}(s)$  pour saturer la solution en ce précipité. On suppose, par ailleurs, qu'il n'y a pas de précipitation de  $\text{NaCl}$ . On donne  $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$ .

1. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer la solubilité de  $\text{AgCl}(s)$  dans l'eau salée en prenant en compte les conditions initiales  $[\text{Cl}^-]_i = c_0$ .
2. Effectuer l'application numérique et comparer à la solubilité de  $\text{AgCl}(s)$  dans l'eau pure.

### 5 Solubilité de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en fonction du pH

On souhaite déterminer la solubilité  $s$  de l'hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en fonction du pH. On suppose que l'on peut contrôler le pH. On donne  $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 18,3$  et  $pK_e = 14$  à 25°C.

1. On note  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Rappeler la relation entre  $[\text{OH}^-]$ ,  $h$  et  $K_e$ .
2. En supposant que  $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$  est toujours en excès et à l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer l'expression de la solubilité  $s$  en fonction de  $h$ ,  $K_s$  et  $K_e$ .
3. En déduire l'expression de  $ps = -\log s$  en fonction de  $pH = -\log h$ .

## Exercices

## 6 L'eau de mer (\*)

- Sachant que l'on peut dissoudre au maximum 54,4 g de sel marin dans 150 cm<sup>3</sup> d'eau à 30°C, calculer la solubilité molaire volumique  $s$  du sel marin dans l'eau à cette température. On donne  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$
- L'eau de la mer Morte contient, en moyenne, 275 g.L<sup>-1</sup> de sel marin. Est-elle saturée ?
- On prélève 0,25 L d'eau de la mer Morte que l'on laisse au Soleil. À partir de quel volume de solution restant apparaîtront les premiers cristaux de sel ?

## 7 Détermination d'un produit de solubilité (\*)

Sachant que l'on peut dissoudre au maximum 2,2 g de chlorure de plomb  $\text{PbCl}_2(\text{s})$  dans 500 mL d'eau, déterminer le produit de solubilité  $K_s$  de cette espèce. On donne  $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## 8 Hydroxyde de fer III – pH limite d'existence (\*\*)

On considère une solution limpide contenant des ions ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ , de concentration initiale  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On suppose que l'on peut contrôler le pH de la solution.

- Déterminer le pH limite d'existence de l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  puis tracer le diagramme d'existence en fonction de pH. On donne  $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$  à 25°C.
- Déterminer l'expression de  $\text{p}s = -\log s$  en fonction de pH.

## 9 Précipitations compétitives (\*\*)

On dispose d'une solution contenant des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{I}^-$  à la même concentration  $c_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$ ). Deux précipités peuvent apparaître :  $\text{AgCl}(\text{s})$  et  $\text{AgI}(\text{s})$ . Les précipitations sont dites compétitives.

On donne  $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$  et  $K_s(\text{AgI}) = 7,9 \cdot 10^{-17}$ .

- Déterminer la concentration minimale en  $\text{Ag}^+$  à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bêcher.

On dit que les précipitations sont successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1% de sa valeur initiale. Sinon, on dit qu'elles sont simultanées.

- Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ? On supposera que les deux  $K_s$  sont vérifiés.

## 10 Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre (II) (\*\*\*)

On réalise un titrage pH-métrique d'un volume  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'acide nitrique ( $\text{H}_3\text{O}^+, \text{NO}_3^-$ ), acide fort, et de nitrate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+}, 2\text{NO}_3^-$ ) par de la soude ( $\text{Na}^+, \text{HO}^-$ ) à la concentration  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . On trace ci-contre le pH de la solution en fonction du volume  $V$  de soude versé. On donne  $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-20}$  et  $K_e = 10^{-14}$  à 25°C.

- En analysant la solution initiale, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage et calculer leurs constantes d'équilibre.
- Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? On considèrera la stœchiométrie de  $\text{OH}^-$ .
- À partir d'une lecture graphique des volumes équivalents, calculer la concentration  $c_1$  de la solution initiale en acide nitrique et la concentration  $c_2$  de la solution initiale en ions cuivre (II).
- Retrouver par le choix d'un point judicieux de la courbe, la valeur du produit de solubilité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

