

### ■ Réactions de précipitation

**Ex-SA3.1** Soit une solution de chlorure de calcium  $CaCl_2$  à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Quelle quantité  $n_0$  de  $Na_2SO_3$  faut-il ajouter à  $100 \text{ mL}$  de la solution pour observer un précipité de sulfate de calcium  $CaSO_3 \downarrow$  dont le  $pK_s$  vaut 4 ?

Rép. :  $n_0 = 1 \text{ mmol}$

### **Ex-SA3.2** Domaines d'existence : cas des sulfates de baryum et de calcium

Partant d'une solution initiale avec  $[Ba^{2+}]_0 = [Ca^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , entre quelles limites doit être comprise  $[SO_4^{2-}]$  pour que  $BaSO_4(s)$  précipite sans que  $CaSO_4(s)$  précipite ? Représenter les domaines d'existence en fonction de  $pSO_4$  des deux précipités sur un même schéma.

Données :  $pK_s(BaSO_4(s)) = 9,9$  et  $pK'_s(CaSO_4(s)) = 4,6$

Indications :  $SO_4^{2-}$  est une base très faible, dont on peut négliger l'hydrolyse ( $H_2SO_4$  : acide fort ;  $pK_a(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 2$ ). On néglige la réaction des ions avec l'eau.

Rép. :  $1,26 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \leq [SO_4^{2-}]_0 \leq 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

### **Ex-SA3.3** Solubilité : effet d'ion commun (1)

1) Calculer la solubilité  $s$  de  $AgI(s)$  dans l'eau pure.

2) Calculer la solubilité  $s'$  de  $AgI(s)$  dans une solution de  $KI$  initialement à  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le résultat était-il prévisible ?

Données :  $pK_s(AgI(s)) = 16,1$

Rép. :  $s = 8,91 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $s' = 8 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$

### **Ex-SA3.4** Effet d'ions communs (2)

1) Déterminer la solubilité de l'iodate d'argent ( $AgIO_3(s)$ ) de  $pK_s = 7,5$  :

1.a) dans l'eau pure ;

1.b) dans une solution d'iodate de potassium à :

$$\alpha) C_0 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} ; \quad \beta) C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} .$$

2) Dans une solution saturée de fluorure de baryum, la concentration en ions fluorure est de  $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

2.a) Quel est le  $pK_s$  de  $BaF_2$  ? En déduire la solubilité du fluorure de baryum dans cette solution saturée.

2.b) Déterminer la solubilité du fluorure de baryum dans une solution de nitrate de baryum à :

$$\alpha) C_0 = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} ; \quad \beta) C_0 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} .$$

Données : L'ion iodate est une base indifférente dans l'eau et  $pK_a(HF/F^-) = 3,2$

Rép. : 1.a)  $s = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 1.b.α)  $s' = 9 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 1.b.β)  $s' = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

2.a)  $pK_s = 6,9$  ;  $s = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 2.b.α)  $s' = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 2.b.β)  $s' = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

### ■ Précipités et équilibres acido-basiques

**Ex-SA3.5** Soit une solution de chlorure de fer (III),  $FeCl_3$ , de concentration  $c$ . L'ion ferrique hydraté  $Fe_{(aq)}^{3+}$  est un acide de  $pK_A = 2,2$ .

Pour quelle valeur de  $c$  et pour quel  $pH$  de la solution il y a début de précipitation d'hydroxyde de fer (III)  $Fe(OH)_3 \downarrow$  ( $pK_s = 38$ ) ?

Rép. :  $pH = 1,8$  et  $c = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

**Ex-SA3.6** Soit une solution aqueuse saturée de  $AgCl$ . Calculer le  $pH$  de cette solution et la concentration en ions argent.

On ajoute de l'acide chlorhydrique pour ajuster la valeur du  $pH$  à 2. Calculer la nouvelle valeur de  $[Ag^+]$ . Quelle quantité de  $HCl$  a-t-on ajoutée ? Donnée :  $pK_s(AgCl \downarrow) = 10$ .

Rép. :  $[Ag^+] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

**Ex-SA3.7 Acétate d'argent**

Dans une solution tampon de  $pH = 6,0$  (solution ①) la solubilité de l'acétate d'argent  $CH_3COOAg$  est de  $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Le  $pH$  d'une solution saturée en acétate d'argent (solution ②) vaut 8,7. En déduire la valeur du produit de solubilité de l'acétate d'argent  $K_s$  et la constante d'acidité  $K_a$  de l'acide acétique.

**Indications :** Exprimer  $K_s$  en fonction de  $s$ ,  $h$  et  $K_a$  dans la première solution, puis en fonction de  $K_a$ ,  $K_e$  et  $h$  dans la seconde.

**Rép. :** ① :  $s^2 = K_s \cdot \frac{K_a + h_{①}}{K_a}$  ; ② :  $K_s = \left( \frac{K_e \cdot K_a}{h_{②}^2} \right)^2$  ;  $pK_a = 4,76$  et  $pK_s = 2,72$

**Ex-SA3.8 Détermination de la formule d'un ion complexe pare dosage acido-basique**

Un composé  $B$  a pour formule brute  $CrCl_3, 6H_2O$  ; lors de la mise en solution, il s'établit l'équilibre d'équation-bilan :  $CrCl_3, 6H_2O_{(s)} \rightleftharpoons [CrCl_{(3-p)}H_2O_{(6-3+p)}]^{p+} + pCl^-$

**Données :**

Masses molaires :  $M(Cr) = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(Cl) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1) Donner toutes les formules possibles pour l'ion complexe, noté désormais  $C^{p+}$

2) La solution aqueuse obtenue est un électrolyte, que peut-on en conclure ?

3) Pour déterminer la formule exacte de  $C^{p+}$ , on fait passer une solution contenant  $m = 0,319 \text{ g}$  de  $B$  sur une résine échangeuse d'ions cationiques. Chaque ion  $C^{p+}$  est alors remplacé par  $p$  ions  $H_3O^+$  (la résine, lors de l'échange de cations, reste donc électriquement neutre). La solution récupérée après passage sur la résine est dosée par une solution de soude à  $C_0 = 0,200 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ; l'équivalence est obtenue pour  $v_e(\text{soude}) = 17,8 \text{ mL}$ .

→ En déduire la formule et la structure géométrique de  $C^{p+}$ .

**Rép. :** 2)  $p = 0$  impossible ; 3)  $n(H_3O^+)_{\text{libérés}} = 3,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ; 1 complexe  $C^{p+}$  capté par la résine correspond à la libération de  $p$  ions  $H_3O^+$  ;  $p = \frac{n(H_3O^+)}{n(B)} = 3$  ; complexe  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  ; structure VSEPR :  $AX_6E_0$ , avec six ligands identiques : complexe octaédrique régulier

**Ex-SA3.9 Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium**

• En présence d'ions hydroxyde  $HO^-$ , l'ion  $Al^{3+}$  précipite sous forme d'hydroxyde d'aluminium (III)  $Al(OH)_3$ .  $Al(OH)_3$  est un hydroxyde métallique amphotère : il se dissout en milieu très basique par formation d'un complexe  $Al(OH)_4^-$ .

**Données :**

- Produit de solubilité de  $Al(OH)_3_{(s)}$  :  $pK_s = 32$

- Constante globale de formation du complexe  $Al(OH)_4^-$  :  $\log \beta_4 = 34$

- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

• Une solution aqueuse a été réalisée avec une concentration globale d'aluminium dissous égale à  $C_0 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

1) Déterminer les valeurs  $pH_1$  et  $pH_2$  du  $pH$  telles que respectivement :

a) le précipité d'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3_{(s)}$  apparaisse ;

b) le précipité d'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3_{(s)}$  disparaisse.

c) Résumer les résultats précédent sur un schéma en fonction du  $pH$ .

2) Définir la solubilité  $s$  de  $Al(OH)_3_{(s)}$  en fonction de concentrations d'espèces contenant de l'aluminium.

3) Exprimer la solubilité  $s$  de  $Al(OH)_3_{(s)}$  en fonction de  $h = [H_3O^+]$  dans le domaine  $[pH_1 - 1; pH_2 + 1]$ . On découpera pour cela le domaine en différents intervalles suivant l'existence du précipité. En déduire, en justifiant les approximations faites, les relations linéaires  $\log s = f(pH)$ .

4) Tracer l'allure du diagramme asymptotique donnant  $\log s$  en fonction du  $pH$ . 5) Déterminer la valeur du  $pH$  lorsque la solubilité est minimale et la valeur de  $s$  correspondante. Compléter le graphique précédent.

**Rép. :** 1.a)  $pH_1 = 4,7$  ; 1.b)  $pH_2 = 8$  ; 2)  $s = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-]$  ; 3)  $[3,7; 4,7[ : \log s = -4$  ;  $[4,7; 5,5[ : \log s = 10 - 3pH$  ;  $]5,5; 8] : \log s = -12 + pH$  ;  $[8; 9] : \log s = -4$  ; 4)  $pH = 5,61$  ;

$$\log s = -6,25$$

## ■ Précipités et équilibres de complexation

SA3

### Ex-SA3.10 Redissolution de précipité

1) En solution ammoniacale, l'ion argent  $Ag^+$  peut former les ions complexes  $[Ag(NH_3)]^+$  ( $\log \beta_1 = 3,4$ ) et  $[Ag(NH_3)_2]^+$  ( $\log \beta_2 = 7,2$ ).

Déterminer les  $pK_{d_i}$  correspondants aux constantes de dissociation successives de ces ions.

Pour une concentration totale  $C_0$  en élément argent, déterminer les coefficients de distribution :

$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{C_0} \quad \alpha_1 = \frac{[[Ag(NH_3)]^+]}{C_0} \quad \alpha_2 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{C_0}$$

On donne ci-contre la représentation des  $\alpha_i$ .

Quel résultats du cours retrouvez-vous ?

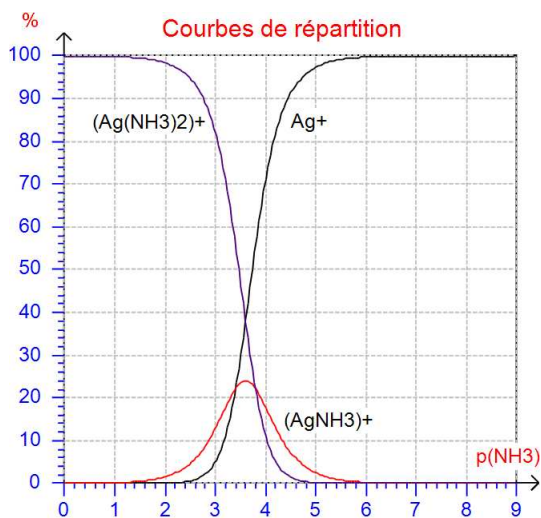
2) On souhaite étudier la variation de la solubilité  $s$  du chlorure d'argent  $AgCl$  ( $pK_s = 9,8$ ) avec la concentration en  $NH_3$ .

Exprimer  $s$  en fonction de  $pK_s$ , des constantes successives de formation  $K_{f_i}$  et de  $[NH_3]$ .

En déduire la solubilité d'une solution saturée de  $AgCl$  dans :

- l'eau pure
- une solution telle que  $[NH_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution telle que  $[NH_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

3) Si on ajoute à un précipité de chlorure d'argent une quantité suffisante de  $NH_3$  aqueux, le précipité disparaît par formation d'un ion complexe soluble.



Quelle doit être la masse de  $NH_3$  à ajouter pour dissoudre 2 g d' $AgCl$  dans 250 ml de solution ?

**Données :** masses molaires :  $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(Ag) = 107,8 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

### Ex-SA3.11 Redissolution de précipité

Quelle quantité  $n$  d'ammoniac faut-il ajouter à 1,00 L de solution contenant 0,0100 mol d'hydroxyde de cadmium  $Cd(OH)_2$  pour obtenir une solution limpide ?

Quel est alors le  $pH$  de la solution ainsi obtenue ?

**Données :**  $pK_s(Cd(OH)_2) = 14,0$  ;  $\log \beta_4([Cd(NH_3)_4]^{2+}) = 7,0$  ;  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

**Indication :** Utiliser le fait qu'à la limite de disparition de  $Cd(OH)_2$ , on peut encore écrire  $K_s$ , mais aussi  $\beta_4$ .

**Rép. :**  $n(NH_3) = 2,55 \text{ mol}$  et  $pH = 12,3$

### Ex-SA3.12

les ions mercurique  $Hg^{2+}$  donnent avec les ions iodure  $I^-$  le précipité  $HgI_2$  ( $pK_s = 28$ ) et le complexe  $HgI_4^{2-}$  ( $pK_D = 30$ ).

À 10 mL d'une solution d'ion mercurique à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute une solution d'iodure de potassium à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1) Pour quel volume  $v_1$  de  $KI$  observe-t-on le précipité orangé de  $HgI_2$  ? Calculer alors les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution.

2) Pour quel volume  $v_2$  de  $KI$  observe-t-on la disparition du précipité orangé de  $HgI_2$  ? Calculer alors les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution.

**Rép. :** 1)  $v_1 = 10^{-11} \text{ mL}$  ;  $[Hg^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[I^-] = 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[HgI_4^{2-}] = 10^{-24} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 2)  $v_2 = 5,2 \text{ mL}$  ;  $[Hg^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-24} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[I^-] = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[HgI_4^{2-}] = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$