

■ 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 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 :

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

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 :

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

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 $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. 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 : $M(Cr) = 52 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(H_2O) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

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 $C_0 = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$; 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 $C_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

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 α_i .

Quel résultats du cours retrouvez-vous ?

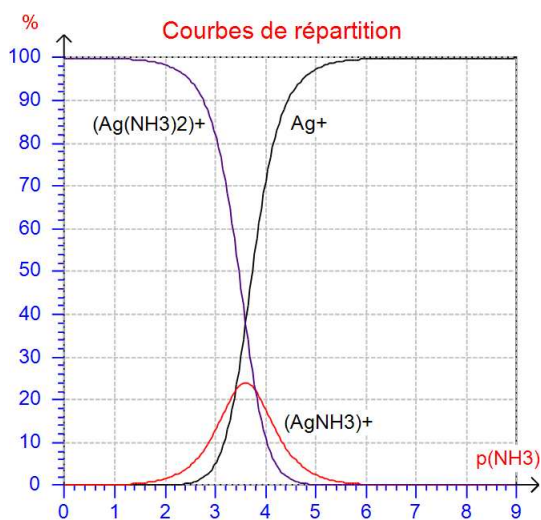
2) On souhaite étudier la variation de la solubilité s du chlorure d'argent $AgCl$ ($pK_s = 9,8$) avec la concentration en NH_3 .

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