

TD révisions : Equilibres de précipitation

Exercice 1 : Solubilité de l'oxalate d'aluminium

- a) Déterminer la solubilité de l'oxalate d'aluminium (III) dans l'eau pure en négligeant le caractère basique des ions oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).
- b) Etablir le diagramme d'existence de l'oxalate d'aluminium (III) pour : $[\text{Al}^{3+}] = \text{C}_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- c) Que se passe-t-il si on ajoute, sans variation de volume, une quantité $n = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ d'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, noté Na_2Ox , à un volume V de solution de nitrate d'aluminium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$:
 - $V = 500 \text{ mL}$
 - $V = 2,000 \text{ L}$

Données : $\text{pK}_s(\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3) = 18,2$

Exercice 2 : Précipitations

- 1) Soit une solution de CaCl_2 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle quantité de Na_2SO_3 faut-il ajouter à 100 mL de solution pour observer le précipité de CaSO_3 ($\text{pK}_s = 4$) ?
- 2) On mélange $10,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de sodium à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de magnésium (II) et $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de baryum (II) toutes deux à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) Observe-t-on la formation de précipité(s) ? Lesquels ?
 - b) Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

Données : $\text{pK}_s(\text{MgSO}_4) = 2,3$ $\text{pK}_s(\text{BaSO}_4) = 9,9$

Exercice 3 : Effet d'ions communs

Déterminer la solubilité de l'iodate d'argent de $\text{pK}_s = 7,5$

- a) dans l'eau pure
- b) dans une solution d'iodate de potassium à :
 - $\text{C}_0 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
 - $\text{C}_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice 4 : Précipitations et pH

Soit une solution de FeCl_3 de concentration C . L'ion Fe^{3+} est un acide :

$$\text{pK}_a(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})^{2+}) = 2,2.$$

- a) Pour quelle valeur de C , le pH de la solution est-il tel que l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{pK}_s = 38$) commence juste à précipiter ?
- b) Calculer le pH.

Exercice 5 : Chlorure et bromure d'argent

On dispose d'une solution aqueuse de chlorure de sodium $\text{C}_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de bromure de sodium $\text{C}_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

On dispose d'autre part d'une solution de nitrate d'argent $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Tracer les domaines d'existence des précipités AgCl ($\text{pK}_{s1} = 9,7$) et AgBr ($\text{pK}_{s2} = 12,3$) en fonction de pAg pour les concentrations C_1 en Cl^- et C_2 en Br^-
- 2) Proposer un mode opératoire pour séparer les ions chlorure et bromure de la première solution.
- 3) Avec quelle précision effectue-t-on cette opération ?

Exercice 6 : Précipitations sélectives de sulfures

Une solution aqueuse acide contient des ions Ni^{2+} à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions Zn^{2+} à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On fait barboter du sulfure d'hydrogène dans cette solution de telle sorte que $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et on fait varier le pH, sans dilution, $[\text{H}_2\text{S}]$ restant constant.

- 1) Quel est le sulfure qui précipite en premier lorsqu'on élève le pH ?
- 2) Calculer les valeurs du pH pour lesquelles chacun de ces deux sulfures commence à précipiter.
- 3) Calculer le pH pour lequel 99% du sulfure qui précipite en premier sont formés. Le second sulfure est-il, pour ce pH, partiellement précipité ?

Données : $\text{pK}_{A1}(\text{H}_2\text{S}) = 7,0$; $\text{pK}_{A2}(\text{H}_2\text{S}) = 13,0$; $\text{pK}_s(\text{NiS}) = 22,8$;
 $\text{pK}_s(\text{ZnS}) = 21,0$.

Exercice 7: Dosage d'un mélange de cations en milieu acide

Le graphe ci-dessous (Figure 1) représente le dosage de $V_0 = 10,0$ mL d'une solution d'acide nitrique de concentration C_1 , de nitrate de cuivre (II) de concentration C_2 et de nitrate d'argent de concentration C_3 par de la soude à $C_s = 0,100$ mol.L⁻¹.

Un test préliminaire, effectué en tube à essais sur la solution, montre que, lors de l'ajout de la soude, le premier précipité qui se forme a une couleur bleue, le second étant brun.

- 1) Identifier les diverses parties du graphe et en déduire les concentrations C_1 , C_2 et C_3 .
- 2) À l'aide de points bien choisis sur le graphe, déterminer le produit de solubilité des hydroxydes de cuivre et d'argent.
- 3) Dans 10,0 mL de solution de nitrate de cuivre à $4,0 \cdot 10^{-2}$ mol. L⁻¹, on introduit, sans variation de volume, $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol d'hydroxyde d'argent et on agite ; déterminer la composition finale du système ainsi que son pH.

Figure 1 :

