

TD Equilibres de précipitation

Exercice 1 : Effet d'ions communs

Calculer la solubilité du bromure d'argent AgBr :

- Dans l'eau pure
- Dans une solution aqueuse de bromure de sodium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée : $pK_s = 12,3$ à 25°C

Exercice 2 : Précipitations compétitives

A $10,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de sodium à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de magnésium(II) et $20,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de baryum(II) toutes deux à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

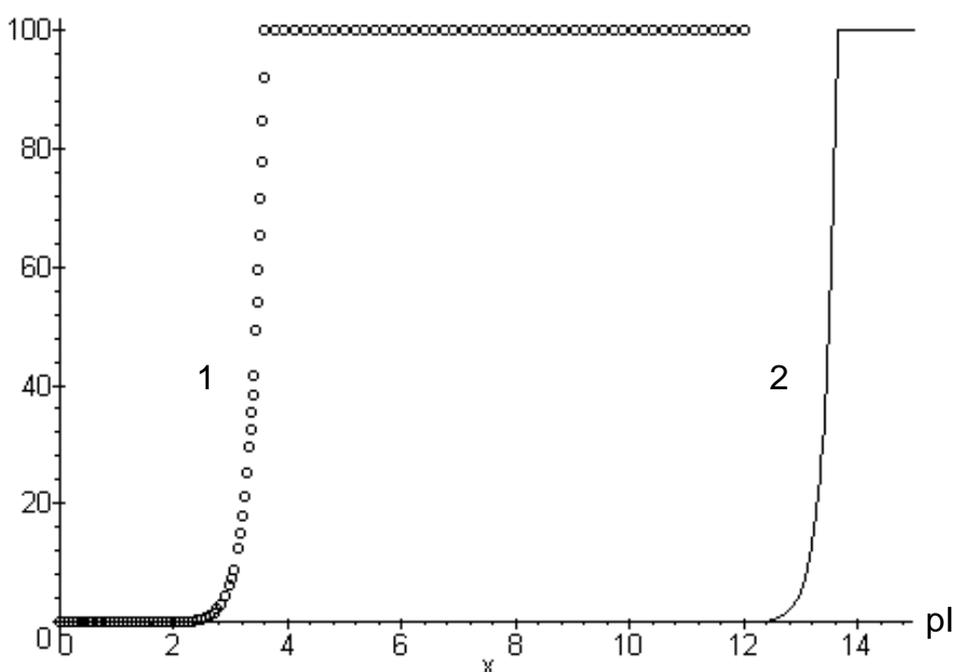
- Observe-t-on la formation de précipité(s) ? Le(s)quel(s)s ?
- Déterminer la composition à l'équilibre.

Données : (à 25°C) $pK_s(\text{MgSO}_4) = 2,3$; $pK_s(\text{BaSO}_4) = 9,9$

Exercice 3 : Diagrammes d'existence de précipités

1) En présence d'ions iodures, les ions Pb^{2+} donnent un précipité jaune et les ions Hg^{2+} un précipité rouge orangé. Lorsque l'on ajoute goutte à goutte des ions mercure(II) à une solution contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge orangé dès les premières gouttes. Que peut-on conclure de cette observation ?

2) Le document ci-dessous représente le pourcentage de cations métalliques (Hg^{2+} ou Pb^{2+}) présents en solution en fonction de $\text{pI} = -\log[\text{I}^-]$ lors de l'ajout d'une solution d'iodure de potassium à une solution équimolaire en ions Hg^{2+} ou Pb^{2+} , toutes deux à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (on négligera la dilution).



- a) Identifier les 2 courbes tracées (à partir de la question 1)).
- b) Que représentent les deux points anguleux ? En déduire les produits de solubilité de PbI_2 et HgI_2 . (Données : $\text{p}K_s$ 8,2 et 28,3).
- c) Déterminer la constante de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute des ions mercure(II) à un précipité d'iodure de plomb.

Exercice 4 : Hydroxyde métallique amphotère

Lorsqu'un hydroxyde métallique $\text{M}(\text{OH})_n$ est amphotère (cas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$), l'addition progressive de soude à une solution contenant le cation M^{n+} provoque d'abord l'apparition du précipité $\text{M}(\text{OH})_n$, puis sa redissolution par formation d'un complexe. La solubilité de $\text{M}(\text{OH})_n$ dépend alors du pH.

1) Ecrire les réactions de formation et de dissolution de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Exprimer et donner la valeur numérique des constantes d'équilibre associées.

Données : $\text{p}K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32,0$ et $\log \beta_4([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = 34,0$

A une solution de chlorure d'aluminium de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, ce qui permet de négliger la dilution.

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

a - le précipité d'hydroxyde d'aluminium apparaisse (pH_1) ;

b - le précipité d'hydroxyde d'aluminium disparaisse (pH_2).

3) En déduire un diagramme d'existence du précipité en fonction du pH (on y placera Al^{3+} et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$).

4) Exprimer la solubilité s de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, K_e , K_s et β_4 dans le domaine $[\text{pH}_1 ; \text{pH}_2]$ (solution saturée).

5) En considérant les domaines d'ultra-majorité (concentration 100 fois supérieure) du cation et du complexe, donner pour chaque domaine la relation $\log s = f(\text{pH})$ (il s'agit de relations affines).

6) Déterminer la valeur du pH pour laquelle la solubilité est minimale, et la valeur de s correspondante.

7) Tracer l'allure du graphe $\text{ps} = -\log s = f(\text{pH})$.