

## 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  $25^\circ\text{C}$

### 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  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

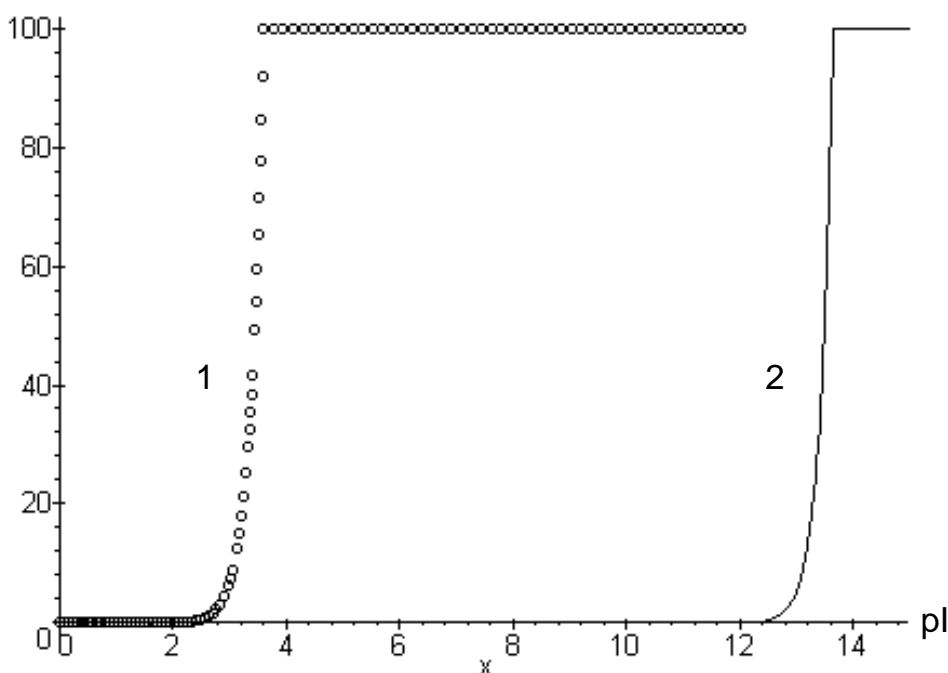
- Observe-t-on la formation de précipité(s) ? Le(s)quel(s)s ?
- Déterminer la composition à l'équilibre.

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

### Exercice 3 : Diagrammes d'existence de précipités

1) En présence d'ions iodures, les ions  $\text{Pb}^{2+}$  donnent un précipité jaune et les ions  $\text{Hg}^{2+}$  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 ( $\text{Hg}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ ) 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  $\text{Hg}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ , 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 :  $pK_s$  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  $M(OH)_n$  est amphotère (cas de  $Al(OH)_3$  ou  $Zn(OH)_2$ ), l'addition progressive de soude à une solution contenant le cation  $M^{n+}$  provoque d'abord l'apparition du précipité  $M(OH)_n$ , puis sa redissolution par formation d'un complexe. La solubilité de  $M(OH)_n$  dépend alors du pH.

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

Données :  $pK_s (Al(OH)_3) = 32,0$  et  $\log \beta_4 ([Al(OH)_4]^-) = 34,0$

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  $[Al(OH)_4]^-$ ).

4) Exprimer la solubilité  $s$  de  $Al(OH)_3$  en fonction de  $h = [H_3O^+]$ ,  $K_e$ ,  $K_s$  et  $\beta_4$  dans le domaine  $[pH_1 ; pH_2]$  (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  $\log s = f(pH)$  (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  $ps = -\log s = f(pH)$ .