

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

TD n° 4 : Réactions de précipitation / dissolution

Exercice 1 : Produit de solubilité et condition de précipitation

1. La solubilité de l'arséniate de cuivre (II) $Cu_3(AsO_4)_2$ dans l'eau pure est de $1,74 \text{ g.L}^{-1}$. En déduire sa solubilité molaire, son produit de solubilité et son pK_s en supposant que les ions formés par la dissociation du solide ne réagissent pas avec l'eau.

2. On mélange $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre (II) à $C_1 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 40,0 \text{ mL}$ de solution d'arséniate de sodium à $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a. Observe-t-on l'apparition d'un précipité ?

b. Même question si $C'_1 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration C_2 restant inchangée.

Données : $M(Cu) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(As) = 75,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 2 : Mélange d'halogénures d'argent

On dispose dans un bécher d'un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de sodium $C_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ et de bromure de sodium $C_2 = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$. On dispose d'autre part d'une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une burette de 50 mL.

1. Tracer les domaines d'existence des précipités $AgCl$ et $AgBr$ en fonction de pAg pour les concentrations C_1 en Cl^- et C_2 en Br^- .

2. Décrire les phénomènes qui se produisent lorsqu'on introduit progressivement le nitrate d'argent de la burette dans le bécher. Simuler la courbe $pAg = f(V)$ au cours de cette addition. En déduire que cette opération pourrait être utilisée pour déterminer les concentrations C_1 et C_2 si elles étaient inconnues.

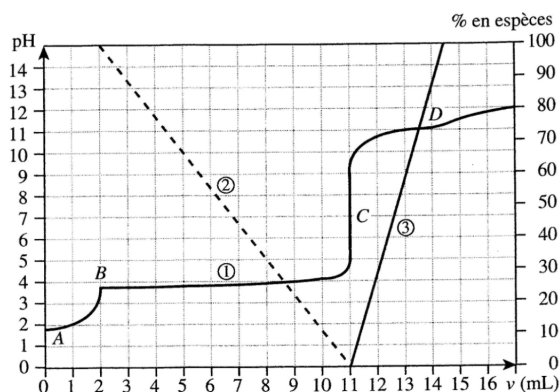
3. Peut-on récupérer un précipité absolument pur ? Lequel ? Pour quel volume de nitrate d'argent versé ? Quel est le rendement maximal théorique en ce précipité pur ?

Données : $pK_s(AgCl) = 9,8$; $pK_s(AgBr) = 12,3$; volume d'une goutte : 0,05 mL.

Exercice 3 : Titration d'aluminium en solution

La figure ci-dessous donne les graphes obtenus par simulation du dosage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration C_1 et du chlorure d'aluminium à la concentration C_2 par une solution de soude à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les courbes tracées représentent $pH = f(V)$ et le pourcentage de chacune des espèces en solution contenant l'élément aluminium, c'est-à-dire Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$.

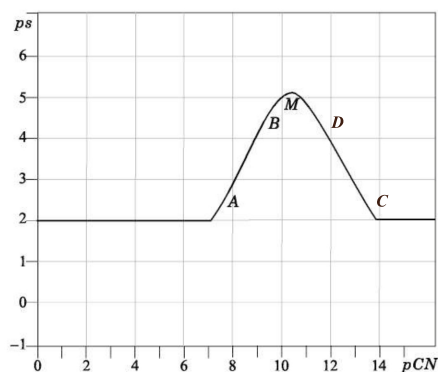


1. Identifier chacune des courbes.
2. Pour chacune des portions AB, BC et CD, écrire l'équation de la réaction prépondérante.
3. En déduire C_1 et C_2 .
4. Déterminer $K_s(Al(OH)_3)$ et $\beta(Al(OH)_4^-)$ à partir de points pris sur les portions BC et CD.

Exercice 4 : Cyanure d'argent

D'après Centrale-Supélec

On a représenté sur la figure ci-dessous la courbe $ps = f(pCN)$ pour le cyanure d'argent, où s représente la solubilité du cyanure d'argent $AgCN_{(s)}$.



On donne la constante de formation globale du complexe $[Ag(CN)_2]^-$: $\beta = 10^{21}$.

1. À partir de l'analyse du tracé, représenter sur un axe en pCN les domaines de stabilité des différentes espèces de l'argent en milieu cyanure : Ag^+ libre, précipité $AgCN_{(s)}$ et complexe $[Ag(CN)_2]^-$.
2. Déterminer d'après la courbe la valeur du produit de solubilité K_s du cyanure d'argent.
3. Retrouver par un calcul approprié les pentes des segments AB et CD.
4. Décrire les phénomènes qui se produisent successivement si on ajoute progressivement une solution d'ions cyanure CN^- à une solution d'ions Ag^+ initialement limpide.

Exercice 5 : Précipitation sélective

On souhaite préparer les ions cobalt (II) Co^{2+} et magnésium Mg^{2+} en réalisant une précipitation sélective d'hydroxydes métalliques.

1. Lorsqu'on dissout dans l'eau de l'hydroxyde de magnésium (II) $Mg(OH)_{2(s)}$ jusqu'à saturation, la solution possède un pH égal à 10,5. Montrer que le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium (II) est égal à $K_{s2} = 10^{-10,8}$.

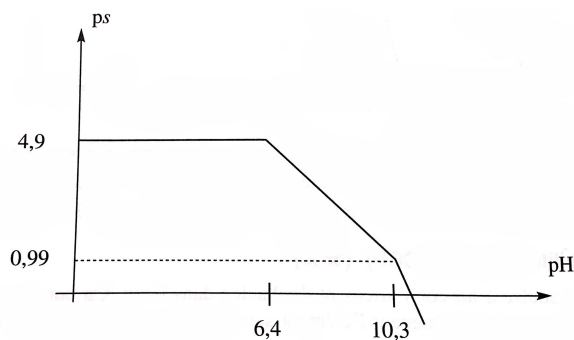
On dispose d'une solution contenant initialement des ions cobalt (II) Co^{2+} à la concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions Mg^{2+} à la même concentration C_0 . On souhaite précipiter plus de 99% du cobalt sans précipiter plus de 1% du magnésium.

2. Calculer la concentration en ions cobalt (II) restant en solution si 99% du cobalt précipite sous forme d'hydroxyde de cobalt $Co(OH)_{2(s)}$. En déduire la concentration en ions hydroxydes HO^- et le pH de la solution pour que 99% du cobalt précipite.
3. Calculer la concentration en ions magnésium (II) restant en solution si 1% du magnésium précipite sous forme d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_{2(s)}$. En déduire la concentration en ions hydroxyde HO^- et le pH de la solution pour que 1% du magnésium précipite.
4. Montrer qu'il existe une zone de pH que l'on précisera, où il est possible de précipiter plus de 99% du cobalt sans précipiter plus de 1% du magnésium.

Données à 298 K : $K_{s1}(Co(OH)_2) = 10^{-14,8}$; $K_e = 10^{-14}$.

Exercice 6 : Solubilité du $CO_{2(g)}$

On étudie dans cet exercice la solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau, ainsi que l'influence du pH. Pour résumer l'influence du pH sur la solubilité s de $CO_{2(g)}$ dans l'eau sous une pression donnée, on peut tracer un diagramme simplifié de type $ps = -\log\left(\frac{s}{C^o}\right) = f(pH)$, où s représente la solubilité du dioxyde de carbone et C^o désigne la concentration de référence ($C^o = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$). On donne l'allure d'un tel diagramme pour $p_{CO_2}^{eq} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$ (pression en dioxyde de carbone dans la phase gaz à l'équilibre, correspondant à la pression en dioxyde de carbone dans l'atmosphère).



1. Donner l'expression de la solubilité s du dioxyde de carbone en phase aqueuse en fonction de la concentration en ions oxonium H_3O^+ et de $p_{CO_2}^{eq} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$.
2. Retrouver, à partir de l'expression obtenue, l'équation du segment de droite situé entre $pH = 6,4$ et $pH = 10,3$.
3. L'eau minérale gazéifiée Perrier contient du dioxyde de carbone à la teneur de 7 g.L^{-1} avec un pH égal à 5,5. Évaluer la pression à l'intérieur d'une bouteille de cette eau minérale à 298 K, en supposant que la phase gazeuse à l'intérieur de la bouteille est constituée par du dioxyde de carbone pur.
4. Évaluer la solubilité du dioxyde de carbone dans la boisson étudiée, à l'équilibre thermodynamique, lorsqu'elle est laissée à l'air libre, en admettant que le pH ne change pas.

Données à 298 K : $M(CO_2) = 44 \text{ g.mol}^{-1}$

Constantes d'équilibres :

