

---

# TRAVAUX DIRIGÉS

## DE CHIMIE

---

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020



# Table des matières

TD n° 7	ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION	1
Exercice n° 1 - Solubilité de l'oxalate d'aluminium . . . . .		1
Exercice n° 2 - Précipitations compétitives . . . . .		1
Exercice n° 3 - Solubilité du phosphate de plomb . . . . .		1
Exercice n° 4 - Effet d'ions communs . . . . .		1
Exercice n° 5 - Précipitation d'un hydroxyde métallique amphotère . . . . .		2
Exercice n° 6 - Titrage pH-métrique d'ions nickel (II) en milieu acide. . . . .		2

---

## ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION

---

### Exercice n° 1 - Solubilité de l'oxalate d'aluminium

1. Déterminer la solubilité de l'oxalate d'aluminium (III) dans l'eau pure en négligeant le caractère basique des ions oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .
2. Etablir le diagramme d'existence de l'oxalate d'aluminium (III) pour  $[\text{Al}^{3+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} = C_0$ .
3. 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 NaOx, à un volume  $V$  de solution de nitrate d'aluminium à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de :
  - $V = 500 \text{ mL}$
  - $V = 2,000 \text{ L}$

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

### Exercice n° 2 - Précipitations compétitives

On mélange  $10,0 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de sodium telle que  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $20,0 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure de magnésium (II) et  $20,0 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure de baryum (II) toutes deux à  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On donne  $\text{pK}_s(\text{MgSO}_4) = 2,3$  et  $\text{pK}_s(\text{BaSO}_4) = 9,9$ . Observe-t-on la formation de précipité(s) ? Le(s)quel(s) ? Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

### Exercice n° 3 - Solubilité du phosphate de plomb

1. Ecrire l'équation de dissolution du phosphate de plomb  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  dans l'eau pure.  
Déterminer la solubilité de ce sel dans l'eau pure en négligeant le caractère basique des ions phosphate.
2. Etablir le diagramme d'existence du phosphate de plomb pour  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Donnée :  $\text{pK}_s(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 42,1$ .

### Exercice n° 4 - Effet d'ions communs

Soit une solution saturée de chlorure d'argent.

1. Calculer la concentration en ions argent (I).
2. On ajoute  $10 \text{ mmol}$  de chlorure de sodium dans  $100 \text{ mL}$  de la solution précédente. Quelle est la nouvelle concentration en ion argent (I) ? Conclure.

Donnée :  $\text{pK}_s(\text{AgCl}) = 9,8$  à  $25^\circ\text{C}$ .

## Exercice n° 5 - Précipitation d'un hydroxyde métallique amphotère

Les ions zinc (II),  $\text{Zn}^{2+}$ , donnent avec les ions iodure  $\text{HO}^-$  un précipité, qui se dissout dans un excès d'ions hydroxyde en donnant un complexe soluble  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . À une solution de chlorure de zinc 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.

1. Écrire les équations des réactions de formation et de dissolution du précipité d'hydroxyde de zinc. Donner l'expression de la constante pour chaque réaction et sa valeur numérique.
2. Déterminer les valeurs  $\text{pH}_1$  et  $\text{pH}_2$  du pH telles que respectivement :
  - le précipité d'hydroxyde de zinc apparaisse,
  - le précipité d'hydroxyde de zinc disparaisse.

Placer alors sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  et d'existence du précipité  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  en fonction du pH.

3. Exprimer la solubilité de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  en fonction de  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  dans le domaine  $[\text{pH}_1 ; \text{pH}_2]$ . En déduire, en justifiant les approximations faites, les relations  $\log s = f(\text{pH})$ .
4. Déterminer la valeur du pH lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de  $s$  correspondante.
5. Tracer l'allure du graphe  $\log s = f(\text{pH})$ .

Données :  $\text{pKs}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 16,4$  ;  $\log \beta([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = 15,4$ .

## Exercice n° 6 - Titrage pH-métrique d'ions nickel (II) en milieu acide.

Un volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique ( $C_{\text{HCl}} \simeq 20 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et de sulfate de nickel(II) ( $C_{\text{Ni(II)}} \simeq 20 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium à  $C_B = 36 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

1. Calculer le pH de début de précipitation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  d'une solution d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  à  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
2. Déduire de la courbe les concentrations initiales de chacune des espèces :  $\text{HCl}$  et  $\text{CNi(II)}$ .

Donnée :  $\text{pKs}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 16$ .

