

Dissolution et précipitation

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

Flasher ou cliquer
pour accéder
au corrigé



Se préparer

Applications de cours

Ces applications de cours sont des briques élémentaires des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.

C4.1 - On mélange 100 mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration C et le même volume d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 de même concentration C . La solution est-elle saturée en chromate d'argent pour $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? On donne $\text{p}K_s = 11,8$.

C4.2 - On introduit une masse m de chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans 100 mL d'eau pure. La solution est-elle saturée pour $m = 3 \text{ g}$? pour $m = 3 \cdot 10^{-5} \text{ g}$? On donne $\text{p}K_s = 11,8$ et $M \approx 300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C4.3 - Construire le diagramme d'existence du chromate d'argent Ag_2CrO_4 ($\text{p}K_s = 11,8$) en fonction de pCrO_4 pour une solution contenant initialement des ions argent à la concentration $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C4.4 - Construire le diagramme d'existence de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{p}K_s = 10,8$) en fonction du pH pour une solution contenant initialement des ions magnésium à la concentration $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C4.5 - Calculer la solubilité du chlorure d'argent AgCl ($\text{p}K_s = 9,8$) dans l'eau pure, puis dans une solution contenant des ions chlorure à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Critère de précipitation

Exercice 1 : Diagramme de distribution en présence de précipitation

 1 |  1



► Critère de précipitation.

Dans une solution contenant initialement des ions argent Ag^+ à la concentration $C = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on introduit progressivement des ions iodure I^- sans variation de volume ($\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16,2$). On définit la proportion d'argent en solution par $x = [\text{Ag}^+]/C$.

Question : Représenter x en fonction de $\text{pI} = -\log \frac{[\text{I}^-]}{c^\circ}$.

Exercice 2 : Précipitations compétitives

2 | 1 | ☺



► Critère de précipitation.

On dispose d'une solution contenant les ions Cl^- et I^- à la même concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître, AgCl et AgI : les précipitations sont dites compétitives. De manière plus précise, elles sont dites **successives** si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, et **simultanées** sinon.

Données : $\text{p}K_{\text{s}1}(\text{AgCl}) = 9,75$ et $\text{p}K_{\text{s}2}(\text{AgI}) = 16,2$.

1 - Construire le diagramme d'existence des deux précipités en fonction de pAg . En déduire celui qui apparaît le premier dans le bêcher.

2 - Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

Exercice 3 : Précipité or not précipité ?

1 | 2 | ☺

► Critère de précipitation ;
► Détermination d'un état final.

On dispose de deux solutions, l'une de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+} + \text{NO}_3^-$), l'autre de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) de concentrations initiales respectives C_1 et C_2 . On prélève un même volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ de chaque solution que l'on mélange l'une à l'autre.

Question : déterminer l'état final (concentrations et masse de solide) dans chacun des cas ci-dessous.

- (1) $C_1 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- (2) $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- (3) $C_1 = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : produit de solubilité $\text{p}K_s = 4,8$, masse molaire $M = 278 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solubilité**Exercice 4 : Calculs de solubilité**

2 | 1 | ☺

► Solubilité ;
► Effet d'ion commun.

Calculer la solubilité du chlorure d'argent ($\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$) et du chlorure de plomb ($\text{p}K_s(\text{PbCl}_2) = 4,9$) d'abord dans l'eau pure, puis dans une solution de chlorure de sodium de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donner dans un premier temps une équation vérifiée par la solubilité impliquant les produits de solubilité et le cas échéant C_0 , puis la résoudre lorsque cela est possible.

Exercice 5 : Influence du pH sur la solubilité

oral Mines-Ponts MP | 2 | 2 | ☺

► Solubilité ;
► pH de précipitation.

La solubilité de l'hydroxyde ferreux Fe(OH)_2 dans l'eau vaut $S = 1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C .

1 - Calculer le produit de solubilité et le pH à saturation.

2 - Prévoir qualitativement comment évolue la solubilité dans une solution de soude à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis la calculer.

Données : masses molaires $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 6 : Solubilité du phosphate de calcium

2 | 2 | 2

-  ▷ Solubilité ;
▷ Influence du pH

On s'intéresse à la solubilité du phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

- 1 - Déterminer la solubilité dans l'eau pure et en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion phosphate.
- 2 - Reprendre le calcul pour une solution à $\text{pH} = 4$, en considérant cette fois ces propriétés acido-basiques.
- 3 - Commenter l'influence du pH sur la solubilité.

Données : $\text{p}K_s = 25$, l'ion phosphate PO_4^{3-} est une tribase de constantes d'acidité successives 2,1, 7,2 et 12,7.

Redissolution**Exercice 7 : Précipitation et redissolution**

3 | 3

-  ▷ Critère de précipitation ;
▷ Solubilité ;
▷ Redissolution.

En solution, les ions argent Ag^+ donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$ de produit de solubilité $\text{p}K_s = 13,8$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout par formation de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

- 1 - Écrire l'équation de dissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$ en ses ions constitutifs Ag^+ et SO_3^{2-} . Relier sa constante d'équilibre aux concentrations à l'équilibre.
- 2 - Écrire l'équation de réaction associée à la redissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$ en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ en présence d'un excès d'ions sulfite. Relier sa constante d'équilibre $K' = 10^{3,6}$ aux concentrations à l'équilibre.

On note $s = \frac{1}{2} ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}])$ la solubilité du sulfite d'argent en solution. On représente figure 1 son évolution obtenue pour une solution contenant une concentration totale en argent $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en fonction de $\text{pSO}_3 = -\log([\text{SO}_3^{2-}]/c^\circ)$.

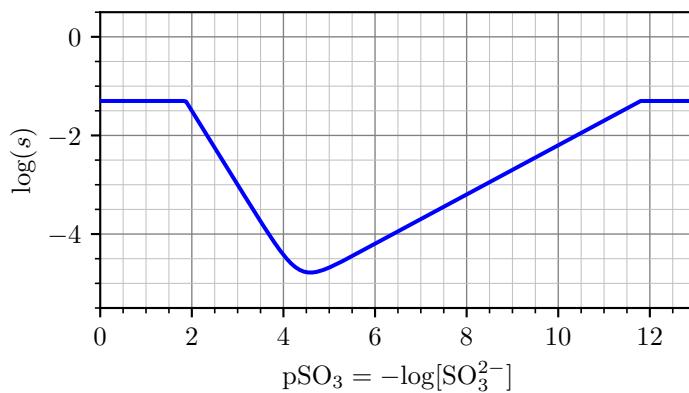


Figure 1 – Solubilité du sulfite d'argent.

- 3 - Justifier l'expression de la solubilité en fonction des concentrations. Quelle est la valeur maximale de la solubilité ? Justifier.
- 4 - Interpréter qualitativement la courbe obtenue. On raisonnera en considérant qu'on ajoute progressivement une solution contenant les ions sulfite à une solution contenant initialement uniquement les ions Ag^+ à la concentration c .
- 5 - Déterminer la valeur de la pente des deux portions linéaires.

On dispose de deux flacons contenant

- ▷ pour l'un, une solution A de sulfite de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$) de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ pour l'autre, une solution B de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à la même concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À 10 mL de solution B on ajoute quelques gouttes de solution A. La quantité d'ions sulfite ajoutée est estimée à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$. Il apparaît un trouble blanc dans la solution.

6 - Montrer que le précipité de sulfite d'argent se forme. Calculer sans tenir compte de la redissolution la quantité de matière de précipité formé et la concentration à l'équilibre des ions Ag^+ et SO_3^{2-} .

7 - On veut pour finir montrer que la redissolution est bien négligeable dans la transformation précédente. Calculer la concentration en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ dans la solution. Commenter la valeur trouvée.

Exercice 8 : Hydroxyde amphotère

 3 |  3



- ▷ Critère de précipitation ;
- ▷ Influence du pH sur la solubilité ;
- ▷ Redissolution.

Un hydroxyde amphotère est un précipité contenant des ions HO^- , et qui joue le rôle d'acide d'un couple et de base d'un autre couple. C'est par exemple le cas de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, qui peut se dissoudre en Al^{3+} en milieu acide et en Al(OH)_4^- en milieu fortement basique. On s'intéresse à une solution dans laquelle la concentration totale en aluminium en l'absence de solide vaut $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données :



1 - Montrer que $\text{Al}^{3+}/\text{Al(OH)}_3$ et $\text{Al(OH)}_3/\text{Al(OH)}_4^-$ sont des couples acide-base, et déterminer leurs constantes d'acidité.

2 - Construire le diagramme d'existence du précipité en fonction du pH, en traitant de manière séparée les deux dissolutions.

3 - Pour quel domaine de pH a-t-on $[\text{Al(OH)}_4^-] > 10[\text{Al}^{3+}]$? $[\text{Al(OH)}_4^-] < [\text{Al}^{3+}]/10$? Considérer les deux dissolutions indépendantes était-il raisonnable?

4 - Exprimer la solubilité s de l'hydroxyde d'aluminium dans son domaine d'existence en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_s et K_f .

5 - Simplifier l'expression de s dans les domaines où l'un des ions Al^{3+} et Al(OH)_4^- est négligeable. En déduire l'allure du tracé de $\log s$ en fonction du pH.

6 - Déterminer la solubilité minimale de l'hydroxyde d'aluminium et le pH auquel elle est atteinte.