C7 : Réactions de précipitation

Exercice 1 : Calculs de solubilité

1. Calculer la solubilité du sel NaCl dans l'eau pure. En déduire la solubilité en $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$. On donne $K_S\,(\mathrm{NaCl}) = 33$, $M\,(\mathrm{Cl}) = 35{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ et $M\,(\mathrm{Na}) = 23{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.
2. Déterminer la solubilité de l'hydroxyde de nickel $\mathrm{Ni\,(OH)_2}$ dans l'eau pure. On négligera les propriétés acido-basiques de l'ion hydroxyde.
3. Déterminer la solubilité du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de sodium à $1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

On donne $\mathrm{p}K_{s2} = \mathrm{p}K_s\,(\mathrm{Ni\,(OH)_2}) = 14{,}7$ et $\mathrm{p}K_{s3} = \mathrm{p}K_s\,(\mathrm{AgCl}) = 9{,}8$.

Exercice 2 : Conditions d'apparition de précipité

1. On ajoute $n = 1{,}0 \times 10^{-5}$ mol de chlorure de sodium $\left(\mathrm{Na^+, Cl^-}\right)$ à $V = 100$ mL de solution de nitrate d'argent $\left(\mathrm{Ag^+, NO_3^-}\right)$ à $1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. On cherche à savoir si un précipité de chlorure d'argent $\mathrm{AgCl_{(s)}}$ apparaît.
   (a) Calculer les concentrations initiales en ions argent $\mathrm{Ag^+}$ et en ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$.
   (b) En déduire le quotient réactionnel à l'instant initial de la réaction de précipitation du chlorure d'argent.
   (c) Quelle est la valeur de la constante d'équilibre ? Conclure.
2. On considère une solution de $V_0 = 100$ mL de nitrate d'argent de concentration $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. On ajoute un volume V_1 d'une solution de NaCl à la burette, de concentration $c = 4 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Par un raisonnement analogue, déterminer une condition sur le volume V_1 pour que le précipité apparaissent. On pourra supposer $V_1 \ll V_0$.

On donne $\mathrm{p}K_{s1} = \mathrm{p}K_s\,(\mathrm{AgCl}) = 9{,}8$.

Exercice 3 : Sulfate de baryum

On considère la solubilité du sulfate de baryum : l'ion sulfate présente des propriétés acido-basiques. On donne $\mathrm{p}K_s\,(\mathrm{BaSO_4}) = 9{,}98$ et $\mathrm{p}K_A\left(\mathrm{HSO_4^-/SO_4^{2-}}\right) = 2{,}0$.

La dissolution du sulfate de baryum $\mathrm{BaSO_4}$ forme des ions sulfate et des ions baryum $\mathrm{Ba^{2+}}$.

1. Calculer la solubilité de ce composé dans l'eau pure en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion sulfate.
2. Déterminer dans ce cas $\mathrm{p}s = -\log(s)$. Faire l'application numérique.
3. Tracer sans démonstration le diagramme de majorité du couple $\mathrm{HSO_4^-/SO_4^{2-}}$.
4. Montrer qu'en général, la solubilité peut s'écrire :
$$s = \left[\mathrm{SO_4^{2-}}\right]_{\mathrm{eq}} + \left[\mathrm{HSO_4^-}\right]_{\mathrm{eq}}$$
5. En déduire l'expression de s en fonction de $h = \left[\mathrm{H_3O^+}\right]$, K_A et K_s.
6. Montrer que si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A - 1$, alors :
$$\mathrm{p}s = \frac{1}{2}\left(\mathrm{pH} + \mathrm{p}K_s - \mathrm{p}K_A\right)$$
7. Montrer que si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A + 1$, alors :
$$\mathrm{p}s = \frac{1}{2}\mathrm{p}K_s$$
Faire le lien avec le diagramme de majorité du couple $\mathrm{HSO_4^-/SO_4^{2-}}$.

Exercice 4 : L'eau de chaux

On cherche à comprendre pourquoi l'eau de chaux se trouble lorsque l'on souffle dedans. L'eau de chaux est une solution d'hydroxyde de calcium $\mathrm{Ca\,(OH)_{2\,(s)}}$ à saturation. On donne $K_s\,(\mathrm{Ca\,(OH)_2}) = 7{,}9 \times 10^{-6}$ et le produit ionique de l'eau $\mathrm{p}K_e = 14$.

Le trouble qui apparaît est un précipité de carbonate de calcium $\mathrm{CaCO_3}$, on donne $\mathrm{p}K_s\,(\mathrm{CaCO_3}) = 8{,}4$.

Dans l'eau, le $\mathrm{CO_2}$ se présente sous la forme d'une diacide $\mathrm{H_2CO_3}$. On donne $\mathrm{p}K_A\left(\mathrm{H_2CO_3/HCO_3^-}\right) = 6{,}4$ et $\mathrm{p}K_A\left(\mathrm{HCO_3^-/CO_3^{2-}}\right) = 10{,}3$.

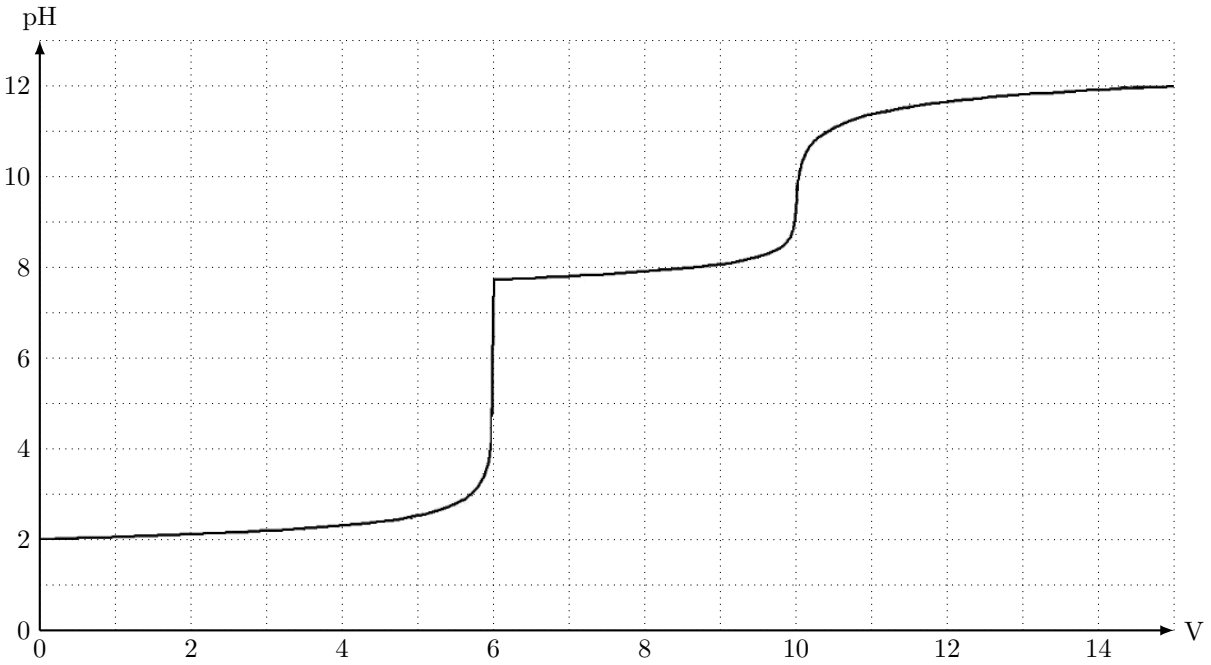
1. Tracer le diagramme de prédominance du dioxyde de carbone dissous H_2CO_3.
2. Calculer la solubilité de $Ca(OH)_{2\,(s)}$ dans l'eau pure. On négligera les propriétés acido-basiques de l'ion hydroxyde HO^-.
3. En déduire la concentration en ions hydroxyde de l'eau de chaux, puis son pH.
4. On dissous une faible quantité de dioxyde de carbone dans l'eau de chaux. Sous quelle forme sera-t-il ?
5. Quelle quantité de matière de CO_2 doit-on dissoudre dans 100 mL d'eau de chaux pour faire apparaître un précipité de carbonate de calcium $CaCO_3$?
6. Déterminer à quel volume de CO_2 cela correspond. Justifier que l'eau de chaux se trouble immédiatement lorsque l'on souffle dedans.

On donne le volume molaire des gaz $V_m = 24\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 5 : Formation d'hydroxydes

Les cations métalliques forment généralement des hydroxydes, qui sont des précipités entre ces cations et un ou plusieurs ions hydroxyde HO^-. On donne les pK_s de deux de ces hydroxydes : $pK_s(Fe(OH)_3) = 38$ et $pK_s(Ni(OH)_2) = 14{,}7$.

1. On titre $V = 10$ mL d'une solution contenant initialement un mélange d'ions Fe^{3+} et d'ions Ni^{2+}, tous deux à la concentration de $10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, par une solution de soude.
   (a) Tracer les diagrammes d'existence des hydroxydes en fonction du pH.
   (b) Indiquer quel hydroxyde apparaît le premier.
   (c) Écrire les deux réactions de titrage.
2. On a simulé le suivi pH-métrique de ce titrage. Le volume versé est exprimé en mL.
   (a) Les réactions sont-elles successives ou simultanées ?
   (b) Déterminer la concentration de la soude utilisée pour ce titrage.
   (c) Calculer la valeur du pH et les concentrations de Ni^{2+} et Fe^{3+} pour un volume versé de 8 mL.



Exercice 6 : Solubilité du carbonate de fer (II)

1. Calculer la solubilité du carbonate de fer (II) $FeCO_3$ en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate.
2. Est-ce cohérent étant donné le pKa du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} ?
3. Calculer la solubilité en prenant en compte les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate.

On donne $pK_s(FeCO_3) = 10{,}5$ et $pK_A\left(HCO_3^-/CO_3^{2-}\right) = 10{,}3$.