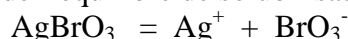


CORRECTION EXERCICES DE REVISION : LES REACTIONS DE PRECIPITATION

Exercice 1 (D'après BTS BT 2000 Composé peu soluble)

1. Le produit de solubilité du bromate d'argent AgBrO_3 à 25°C est $K_S = 5,8 \times 10^{-5}$.

1.1. Equation de l'équilibre de solubilisation et expression produit de solubilité :



$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-]$$

1.2. Calcul de la solubilité de AgBrO_3 dans l'eau pure à 25°C :

	AgBrO_3	=	Ag^+	+	BrO_3^-
E.I	Excès		0		0
E.F	Excès		s		s

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-] = s \times s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_S} = \sqrt{5,8 \times 10^{-5}} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul de la masse de ce solide que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau :

La solubilité est de $7,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et le volume de la solution est de 1 L donc on peut dissoudre $7,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$. On a la relation :

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{donc} \quad m = n \times M = 7,6 \times 10^{-3} \times 236 = 1,8 \text{ g}$$

1.3. Calcul de la solubilité de AgBrO_3 dans cette solution et de la masse de AgBrO_3 que l'on peut dissoudre dans 1 L de cette solution :

	AgBrO_3	=	Ag^+	+	BrO_3^-
E.I	Excès		0		0,1
E.F	Excès		s		s + 0,1

On a $s \ll 0,1$ donc $s + 0,1 = 0,1$

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-] = s \times (s + 0,1) = 0,1 \times s$$

$$s = \frac{K_S}{0,1} = \frac{5,8 \times 10^{-5}}{0,1} = 5,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

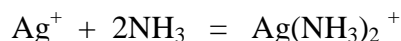
On peut vérifier que l'on a bien $s \ll 0,1$

Calcul de la masse de ce solide que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau :

La solubilité est de $5,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et le volume de la solution est de 1 L donc on peut dissoudre $5,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$. On a la relation :

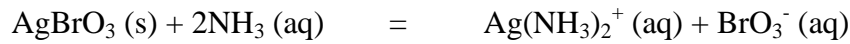
$$n = \frac{m}{M} \quad \text{donc} \quad m = n \times M = 5,8 \times 10^{-4} \times 236 = 0,14 \text{ g}$$

2. 2.1. Equation de la réaction de complexation des ions Ag^+ et expression de la constante de formation :



$$K_F = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

2.2. Calcul de la constante de l'équilibre prépondérant dont l'équation s'écrit:



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{BrO}_3^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{BrO}_3^-][\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_F \times K_S = 2,0 \times 10^7 \times 5,8 \times 10^{-5} = 1,16 \times 10^3$$

2.3.

Concentration	AgBrO ₃ (s)	+ 2NH ₃ (aq)	= Ag(NH ₃) ₂ ⁺ (aq)	+ BrO ₃ ⁻ (aq)
Initiale	Excès	0,5 mol.L ⁻¹	0	0
A l'équilibre	Excès	0,5 - 2s	s	s

Calcul de la solubilité s de AgBrO₃ dans la solution :

K est très grand (K > 10³) donc la réaction est totale donc 0,5 - 2s = 0

Donc s = 0,25 mol.L⁻¹

Calcul de la masse maximale de AgBrO₃ que l'on peut dissoudre dans 1 L de cette solution :

La solubilité est de 0,25 mol.L⁻¹ et le volume de la solution est de 1 L donc on peut dissoudre 0,25 mol. On a la relation :

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{donc} \quad m = n \times M = 0,25 \times 236 = 59 \text{ g}$$

Exercice 2 (D'après BTS BT 2010 Produit de solubilité)

1. Solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II) dans l'eau pure à 25°C.

1.1. Equation de dissolution de l'hydroxyde de cuivre (II) dans l'eau pure :



1.2. Expression du produit de solubilité K_S en fonction des concentrations molaires des espèces présentes en solution :

$$K_S = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

1.3. Expression littérale de K_S en fonction de la solubilité s et calcul de sa valeur :

	Cu(OH) ₂	=	Cu ²⁺	+	2OH ⁻
E.I	Excès		0		0
E.F	Excès		s		2s

A l'état final, [Cu²⁺] = s et [OH⁻] = 2s d'après le tableau d'avancement

donc K_S = s × [2s]² = 4s³

$$K_S = 4(4 \times 10^{-7})^3 = 2,56 \times 10^{-19}$$

2. pH d'une solution aqueuse saturée d'hydroxyde de cuivre (II).

2.1. Calcul de la concentration molaire des espèces présentes en solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,9} = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}} = 10^{-6,1} = 7,94 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'après l'équation bilan de dissolution de l'hydroxyde de cuivre : 2n_{cu2+} = n_{OH-}, donc

$$2[\text{Cu}^{2+}] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1/2[\text{OH}^-]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 3,97 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.2. Calcul de la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II).

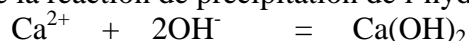
$$K_S = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

$$K_S = 3,97 \times 10^{-7} \times (7,94 \times 10^{-7})^2$$

$$K_S = 2,50 \times 10^{-19}$$

Exercice 3 (D'après BTS BT 2013 Dosage d'une eau d'Evian)

1. Equation de la réaction de précipitation de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



2. Calcul du pH du début de précipitation d'une solution aqueuse d'ion Ca^{2+} à la concentration molaire $c_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. D'après l'expression du produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \text{donc} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-pK_s}}{[\text{Ca}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-5,2}}{2 \times 10^{-3}}} = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5,6 \times 10^{-3}} = 1,8 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,8 \times 10^{-13} = 12,7$$

3. Equation de la réaction de précipitation de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



4. Calcul du pH du début de précipitation d'une solution aqueuse d'ion Mg^{2+} à la concentration molaire $c_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \text{donc} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-pK_s}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-8,7}}{1 \times 10^{-3}}} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,4 \times 10^{-3}} = 7,1 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 7,1 \times 10^{-12} = 11,2$$

5. Calcul de la concentration molaire en ions Mg^{2+} restant libres à ce pH.

A ce pH tous les ions Mg^{2+} ont précipité car le pH de début de précipitation est de 11,2 pour l'hydroxyde de magnésium donc $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{libres}} = 0$.

6. Les ions calcium ne précipiteront qu'une fois tous les ions magnésium précipités au vu des constantes de solubilité. Donc lorsque le pH est de 12,5 les ions Mg^{2+} ont tous précipité mais pas encore les ions calcium, ils sont tous libres.

Exercice 4 (D'après BTS BIOAC 2002 Solubilité et complexe)

1. 1.1 Calcul la solubilité exprimée en mol.L^{-1} puis en g.L^{-1} du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans l'eau pure :

	Ag_2CrO_4	=	2Ag^+	+	CrO_4^{2-}
E.I	Excès		0		0
E.F	Excès		2s		s

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,26 \times 10^{-12}}{4}} = 6,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$s = 6,8 \times 10^{-5} \times 331,8 = 2,3 \times 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$$

1.2 Calcul la solubilité exprimée en mol.L⁻¹ puis en g.L⁻¹ du chromate d'argent Ag₂CrO₄ dans une solution aqueuse de chromate de sodium 2Na⁺ + CrO₄²⁻ à 16,2 g.L⁻¹.

On calcule la concentration molaire du chromate d'argent :

$$C = \frac{C_m}{M} = \frac{16,2}{162} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

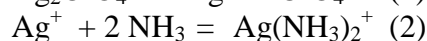
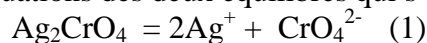
	Ag ₂ CrO ₄	=	2Ag ⁺	+	CrO ₄ ²⁻
E.I	Excès		0		0,1
E.F	Excès		2s'		s' + 0,1

$$K_s = [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{2-}] = 4s'^2 \times (s'+0,1) = 0,4s'^2 \quad \text{car } 0,1 \gg s'$$

$$s' = \sqrt{\frac{K_s}{0,4}} = \sqrt{\frac{1,26 \times 10^{-12}}{0,4}} = 1,77 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = 1,77 \times 10^{-6} \times 331,8 = 5,89 \times 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$$

2. Cette molécule est un agent complexant car elle possède un doublet libre.

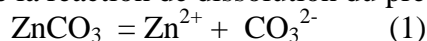
3. 3.1 Equations des deux équilibres qui s'établissent dans cette solution :



3.2 Pour la réaction (2), la constante de dissociation K_D étant très petite, cette réaction est quasi-totale dans le sens de formation du complexe. Lors de la mise en solution de Ag₂CrO₄, les ions Ag⁺ formés sont consommés pour la formation du complexe. On déplace l'équilibre (1) dans le sens de formation des ions Ag⁺ donc la solubilité de Ag₂CrO₄ augmente.

Exercice 5 (D'après BTS ABM 2007 Solubilité du carbonate de zinc)

1. Equation de la réaction de dissolution du précipité du carbonate de zinc :



2. Calcul de la solubilité s₁ du carbonate de zinc dans l'eau pure :

	ZnCO ₃	=	Zn ²⁺	+	CO ₃ ²⁻
E.I	Excès		0		0
E.F	Excès		s ₁		s ₁

$$K_s = [Zn^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = s_1^2$$

$$s_1 = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-pK_s}} = \sqrt{10^{-10,8}} = 3,98 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. 3.1. Il y a un effet d'ion commun donc l'équilibre se déplace dans le sens de la diminution de la concentration de l'ion carbonate. On observera une diminution de la solubilité du carbonate de zinc donc s₂ < s₁

3.2. Calcul de la solubilité s₂

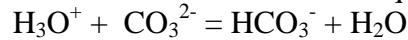
	ZnCO ₃	=	Zn ²⁺	+	CO ₃ ²⁻
E.I	Excès		0		0,01
E.F	Excès		s ₂		0,01 + s ₂

$$K_s = [Zn^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = s_2 \times (s_2 + 0,01) = s_2 \times 0,01 \quad \text{car } 0,01 \gg s_2$$

$$s_2 = \frac{K_s}{0,01} = \frac{10^{-pK_s}}{0,01} = \frac{10^{-10,8}}{0,01} = 1,58 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

On vérifie bien que 0,01 >> s₂

4. 4.1. Equation bilan de la réaction acido-basique ayant lieu en solution :



4.2. Lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique, les ions carbonate CO_3^{2-} réagissent pour former l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- . Les ions carbonates disparaissent et donc fait déplacer l'équilibre (1) dans le sens de la dissolution du carbonate de zinc et donc la solubilité augmente.

Exercice 6 (D'après BTS ABM 2011 Dissolution de calculs rénaux)

1. Equation de l'équilibre de dissolution de l'oxalate de calcium :



2. Calcul de la constante de solubilité de l'oxalate de calcium à 25°C :

$$K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-8,6} = 2,5 \times 10^{-9}$$

3. Calcul de la solubilité s de l'oxalate de calcium dans l'eau pure à 25°C :

	CaC_2O_4	=	Ca^{2+}	+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
E.I	Excès		0		0
E.F	Excès		s		s

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-pK_s}} = \sqrt{10^{-8,6}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Il y a un effet d'ion commun (Ca^{2+}) donc l'équilibre se déplace dans le sens de la diminution de la concentration de l'ion calcium. On observera une diminution de la solubilité de l'oxalate de calcium.

5. Calcul du volume minimal d'eau pure nécessaire pour dissoudre complètement des calculs rénaux d'oxalate de calcium pur de masse $m = 20 \text{ mg}$. On calcule la quantité de matière d'oxalate de calcium. On a la relation :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{20 \times 10^{-3}}{128} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a la relation :

$$s = \frac{n}{V} \text{ donc } V = \frac{n}{s} = \frac{1,56 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-5}} = 3,12 \text{ L}$$

6 Calcul du volume d'eau minimal nécessaire pour dissoudre complètement les mêmes calculs rénaux d'oxalate de calcium pur de masse $m = 20 \text{ mg}$ dans le cas d'une eau minérale.

	CaC_2O_4	=	Ca^{2+}	+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
E.I	Excès		$2,9 \times 10^{-4}$		0
E.F	Excès		$2,9 \times 10^{-4} + s$		s

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (s + 2,9 \times 10^{-4}) \times s = s \times 2,9 \times 10^{-4} \text{ car } 2,9 \times 10^{-4} \gg s$$

$$s = \frac{K_s}{2,9 \times 10^{-4}} = \frac{10^{-pK_s}}{2,9 \times 10^{-4}} = \frac{10^{-8,6}}{2,9 \times 10^{-4}} = 8,66 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

On vérifie bien que $2,9 \times 10^{-4} \gg s$

On a la relation :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{20 \times 10^{-3}}{128} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a la relation :

$$s = \frac{n}{V} \text{ donc } V = \frac{n}{s} = \frac{1,56 \times 10^{-4}}{8,66 \times 10^{-8}} = 18 \text{ L}$$