

## EXERCICES DE REVISION : LES REACTIONS DE PRECIPITATION

### Capacités exigibles :

- Solubilité
- Produit de solubilité
- Influence du pH sur la solubilité
- Influence de la formation d'un complexe sur la solubilité
- Dosages par précipitation

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

1. Le produit de solubilité du bromate d'argent  $\text{AgBrO}_3$  à  $25^\circ\text{C}$  est  $K_S = 5,8 \times 10^{-5}$ .

1.1. Écrire l'équation de l'équilibre de solubilisation et exprimer le produit de solubilité en fonction des concentrations des espèces à l'équilibre.

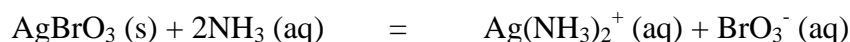
1.2. Calculer la solubilité de  $\text{AgBrO}_3$  dans l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$ . En déduire la masse de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau.

1.3. On s'intéresse maintenant à la dissolution du bromate d'argent dans une solution de bromate de sodium de concentration molaire  $c = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer la solubilité de  $\text{AgBrO}_3$  dans cette solution. En déduire la masse de  $\text{AgBrO}_3$  que l'on peut dissoudre dans 1 L de cette solution.

2. On veut ensuite déterminer la quantité de  $\text{AgBrO}_3$  que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution d'ammoniaque de concentration  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les ions  $\text{Ag}^+$  forment un complexe avec  $\text{NH}_3$  :  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  dont la constante de formation est  $K_F = 2,0 \times 10^7$ .

2.1. Écrire l'équation de la réaction de complexation des ions  $\text{Ag}^+$  et exprimer la constante de formation en fonction des concentrations des espèces à l'équilibre.

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



2.3. Compléter le tableau des concentrations suivant et en déduire la solubilité  $s$  de  $\text{AgBrO}_3$  dans la solution. Quelle est la masse maximale de  $\text{AgBrO}_3$  que l'on peut dissoudre dans 1 L de cette solution.

Concentration	$\text{AgBrO}_3 (\text{s})$	+	$2\text{NH}_3 (\text{aq})$	=	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ (\text{aq})$	+	$\text{BrO}_3^- (\text{aq})$
Initiale	Excès		$0,5 \text{ mol.L}^{-1}$		0		0
A l'équilibre							

**Données :**  $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$      $M_{\text{Br}} = 80 \text{ g.mol}^{-1}$      $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

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

1. La solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II) dans l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$  a pour valeur  $s = 4,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.1. Écrire l'équation de dissolution de l'hydroxyde de cuivre (II) dans l'eau pure.

1.2. Exprimer le produit de solubilité  $K_S$  en fonction des concentrations molaires des espèces présentes en solution.

1.3. Établir l'expression littérale de  $K_S$  en fonction de la solubilité  $s$ . Calculer sa valeur.

2. Le pH d'une solution aqueuse saturée d'hydroxyde de cuivre (II) est égal à 7,9 à  $25^\circ\text{C}$ .

2.1. Déterminer la concentration molaire des espèces présentes en solution.

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

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

L'eau d'Evian contient des ions  $Mg^{2+}$  qui réagissent avec l'EDTA. Pour déterminer la concentration en ions  $Ca^{2+}$ , il faut éliminer les ions  $Mg^{2+}$  afin de doser seulement les ions  $Ca^{2+}$ . On procède par précipitation sélective. En effet les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  forment avec les ions  $OH^-$  des précipités d'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$  et d'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ . Ces précipités apparaissent à des valeurs de pH différentes.

Il est donc nécessaire de déterminer un pH pour lequel les ions  $Mg^{2+}$  ont précipité alors que les ions  $Ca^{2+}$  sont libres.

On travaillera avec les concentrations molaires suivantes :

$$[Ca^{2+}] = c_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [Mg^{2+}] = c_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

**Données :** Produit de solubilité :

$$Ca(OH)_2 : pK_{S1} = 5,2$$

$$Mg(OH)_2 : pK_{S2} = 8,7$$

$$\text{Produit ionique de l'eau : } K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

1. Ecrire l'équation de la réaction de précipitation de l'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$ .
2. Calculer le pH du début de précipitation d'une solution aqueuse d'ion  $Ca^{2+}$  à la concentration molaire  $c_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
3. Ecrire l'équation de la réaction de précipitation de l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ .
4. Calculer le pH du début de précipitation d'une solution aqueuse d'ion  $Mg^{2+}$  à la concentration molaire  $c_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
5. On choisit de travailler à un pH de 12,5. Calculer la concentration molaire en ions  $Mg^{2+}$  restant libres à ce pH.
6. Expliquer le choix de cette valeur de pH pour séparer les ions  $Mg^{2+}$  et les ions  $Ca^{2+}$ .

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

1. Calculer la solubilité exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  puis en  $\text{g.L}^{-1}$  du chromate d'argent  $Ag_2CrO_4$  :
  - 1.1 dans l'eau pure
  - 1.2 dans une solution aqueuse de chromate de sodium  $2Na^+ + CrO_4^{2-}$  à  $16,2 \text{ g.L}^{-1}$ .
2. On considère la molécule d'ammoniac la molécule d'ammoniac. Pourquoi cette molécule est-elle un agent complexant ?
3. L'ion  $Ag^+$  forme avec l'ammoniac l'ion complexe  $Ag(NH_3)_2^+$ . On introduit du chromate d'argent solide dans 1 litre de solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire  $C_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - 3.1 Écrire les équations des deux équilibres qui s'établissent dans cette solution.
  - 3.2 A l'aide de ces équations, justifier qualitativement que la solubilité du chromate d'argent soit plus grande dans une solution aqueuse d'ammoniac que dans l'eau pure.

**Données:** Masse molaire du chromate de sodium =  $162 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Masse molaire du chromate d'argent :  $331,8 \text{ g.mol}^{-1}$

A la température de travail:  $K_D Ag(NH_3)_2^+ = 6,3 \times 10^{-8}$

$$K_S(Ag_2CrO_4) = 1,26 \times 10^{-12}$$

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

**Données:**  $pK_S(ZnCO_3(s)) = 10,8$      $pK_{A1}((CO_2, H_2O)/HCO_3^-) = 6,4$      $pK_{A2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$

1. Ecrire la réaction de dissolution du précipité du carbonate de zinc.
2. Calculer la solubilité  $s_1$  du carbonate de zinc dans l'eau pure.
3. On veut calculer la solubilité  $s_2$  du carbonate de zinc dans une solution  $S_0$  de carbonate de sodium ( $2Na^+, CO_3^{2-}$ ) de concentration  $[CO_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - 3.1. D'un point de vue qualitatif, préciser quelle est entre  $s_1$  et  $s_2$  la valeur la plus grande.
  - 3.2. Calculer alors la solubilité  $s_2$
4. On dispose d'une solution de carbonate de zinc saturée. On ajoute une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+, Cl^-$ )
  - 4.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction acido-basique ayant lieu en solution.
  - 4.2. Expliquer, de manière qualitative, l'évolution de la solubilité.

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

L'oxalate de calcium, de formule  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , est un composé ionique peu soluble dans l'eau dont le  $\text{p}K_s$  vaut 8,6 à 25 °C.

1. Écrire l'équation de l'équilibre de dissolution de l'oxalate de calcium.
2. Calculer la constante de solubilité de l'oxalate de calcium à 25°C
3. Calculer la solubilité  $s$  de l'oxalate de calcium dans l'eau pure à 25°C, en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion oxalate.
4. Expliquer qualitativement comment la solubilité de l'oxalate d'ammonium est modifiée dans une eau chargée en ions calcium par rapport au cas de l'eau pure.

On souhaite dissoudre totalement dans de l'eau des cristaux d'oxalate de calcium. On supposera, pour les deux questions suivantes, qu'il reste une quantité infinitésimale d'oxalate de calcium, négligeable par rapport aux quantités d'espèces ioniques formées, mais qui confère encore à la solution un caractère saturé.

5. Calculer le volume minimal d'eau pure nécessaire pour dissoudre complètement des calculs rénaux d'oxalate de calcium pur de masse  $m = 20$  mg.

6 Calculer le volume d'eau minimal nécessaire pour dissoudre complètement les mêmes calculs rénaux d'oxalate de calcium pur de masse  $m = 20$  mg dans le cas d'une eau minérale dont la concentration massique en ion calcium vaut  $C_0 = [\text{Ca}^{2+}] = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (on considèrera pour le calcul que cette concentration ne varie pas au cours de la dissolution).

**Données :**  $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128 \text{ g.mol}^{-1}$