

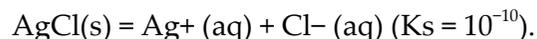
Dissolution et précipitation – Exercices - Devoirs

Exercice 1

- On mélange $V_1 = 5$ mL d'une solution de nitrate de plomb (Pb^{2+} , 2NO_3^-) à $c_1 = 0,015$ mol/L, avec $V_2 = 10$ mL d'une solution de bromure de sodium (Na^+ , Br^-) à $c_2 = 0,0030$ mol/L. Y a-t-il formation du précipité PbBr_2 ? On donne $K_s(\text{PbBr}_2) = 4,7 \times 10^{-6}$.
- Même question mais avec $c_2 = 0,30$ mol/L.

Exercice 2

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent :



On introduit une masse m de AgCl dans $V = 100$ mL d'eau pure.

Comme il y a un solide, on raisonne avec un tableau d'avancement en quantité de matière.

- Déterminer l'avancement d'équilibre ξ_{eq} (en supposant l'équilibre atteint).
- On introduit initialement $n_0 = 1 \times 10^{-5}$ mol de AgCl . Déterminer ξ_{max} . Conclure : reste-t-il du solide ? Que vaut ξ_f ? Déterminer les quantités de matière finales.
- On introduit initialement $n_0 = 0,5 \times 10^{-6}$ mol de AgCl . Mêmes questions

Exercice 3

- Exprimer la solubilité s du chlorure d'argent AgCl en fonction de son produit de solubilité $K_s = 10^{-10}$ (à 25°C).
- Même question pour le sulfate d'argent Ag_2SO_4 (constitué des ions Ag^+ et SO_4^{2-}), pour lequel $\text{p}K_s = 4,17$ (à 25°C)

Exercice 4

La solubilité de CaSO_4 est de 2g/l . On mélange une solution saturée de sulfate de calcium avec un volume égal de solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ contenant $0,0248$ g/l de ce sel.

Calculer le produit de solubilité de CaSO_4 et montrer s'il y a formation d'un précipité.

Données: $M_r(\text{CaSO}_4) = 136,1$, $M_r(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 124$

Exercice 5

- On donne $\text{p}K_s(\text{PbCl}_2) = 4,9$ dans l'eau à 25°C . Ce solide se décompose en ions Pb^{2+} et Cl^- . Déterminer la valeur de la solubilité de $\text{PbCl}_2(s)$ dans l'eau pure.
- Comparer la solubilité précédente à celle du même solide, mais dans une solution contenant déjà des ions Pb^{2+} en concentration $c_0 = 0,2$ mol/L. On utilisera à un moment donné l'hypothèse $c_0 \gg s$.
- Lorsqu'on dissout de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jusqu'à saturation, la solution possède un pH égal à $10,5$. En déduire le $\text{p}K_s$ de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. On indique que les ions qui interviennent sont les ions magnésium Mg^{2+} et hydroxyde OH^- .

Exercice 6

La solubilité (massique) de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau vaut $S = 1,5$ mg/L à 25°C . On donne $M_{\text{Fe}} = 56$ g/mol ; $M_{\text{O}} = 16$ g/mol ; $M_{\text{H}} = 1$ g/mol.

- Calculer le produit de solubilité.
- Calculer le pH qui correspond à la précipitation de l'hydroxyde ferreux.
- Prévoir comment la solubilité évolue dans une solution de soude à $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, puis la calculer.

Exercice 7

A 25°C, on constate qu'il est impossible de dissoudre plus de 2,20 g de chlorure de plomb (II) dans 500 mL d'eau.

- 1) Ecrire l'équilibre chimique correspondant à la dissolution du chlorure de plomb (II).
- 2) Calculer la solubilité du chlorure de plomb (II) en mol.L⁻¹. On donne les masses molaires : M(Pb) = 207 g.mol⁻¹, M(Cl) = 35,5 g.mol⁻¹.
- 3) Calculer le produit de solubilité du chlorure de plomb (II). A 25°C, le produit de solubilité de PbSO₄(s) vaut $K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$.
- 4) Du chlorure de plomb (II) et du sulfate de plomb (II), lequel est le plus soluble dans l'eau à 25°C ? (vous justifierez en comparant les solubilités).
- 5) On mélange 500 mL de chlorure de plomb (II) à la concentration $c_0 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ avec 500 mL de sulfate de fer (II) à la même concentration. Verra-t-on apparaître un précipité ? Si oui, quelle sera la masse de précipité obtenu, sachant que M(S) = 32 g.mol⁻¹ et M(O) = 16 g.mol⁻¹ ?

Exercice 8

- 1) Calculer la solubilité du phosphate de cuivre (II) sachant que son produit de solubilité vaut $K_s = 1,30 \cdot 10^{-37}$. On rappelle que la formule de l'ion phosphate est PO₄³⁻. Le nom de cuivre (II) signifie que les ions cuivre qui apparaissent dans ce précipité sont des ions Cu²⁺.
 - 2) Calculer les concentrations des différents ions dans une solution saturée de phosphate de cuivre (II).
 - 3) Quel volume d'eau serait nécessaire pour dissoudre 10,0 g de ce composé.
- On donne les masses volumiques en g.mol⁻¹ : P = 31, O = 16, Cu = 63,5

Exercice 9

Calculer la solubilité du chromate d'argent (Ag₂CrO₄(s)) dans :

- 1) de l'eau
 - 2) une solution de chromate de potassium de concentration $C_1 = 0,10$ mol/L
 - 3) une solution de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 0,20$ mol/L
- On donne le produit de solubilité du chromate d'argent : $K_s = 1,5 \cdot 10^{-12}$

Exercice 10

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃(s) a un $pK_s = 32,5$.

De plus, en milieu très basique, ce précipité peut disparaître selon la réaction de complexation :



On considère une solution aqueuse contenant des ions aluminium à la concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L dans laquelle on rajoute de la soude (Na⁺ + OH⁻) très concentrée (on néglige la variation de volume de la solution liée à l'ajout de soude).

Calculer le pH d'apparition du précipité d'Al(OH)₃(s) ainsi que son pH de redissolution en milieu très basique.

En déduire le diagramme d'existence de ce précipité en fonction du pH.

Exercice 11

Le diiode solide est soluble dans l'eau. Lorsque la solution est saturée, l'équilibre suivant est établi : I₂(s) = I₂(aq) .

La constante d'équilibre associée à cette équation est : $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$.

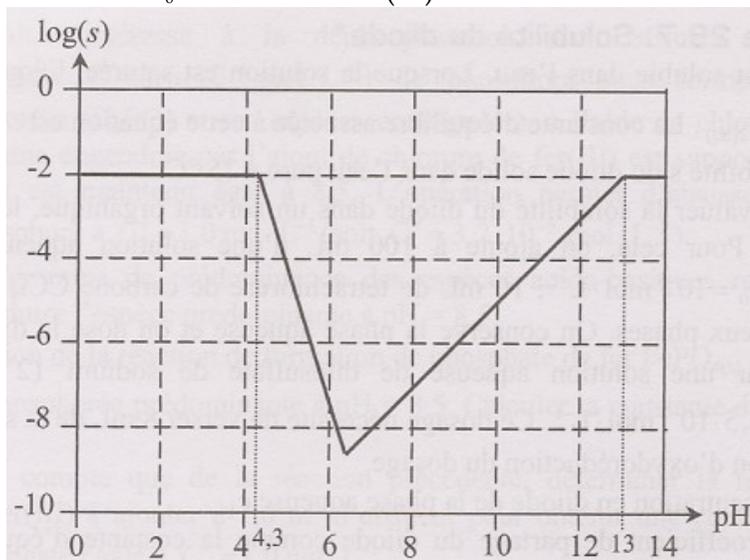
- 1) Calculer la solubilité s du diiode solide dans l'eau pure à 25°C.
- 2) On cherche à évaluer la solubilité du diiode dans un solvant organique, le tétrachlorure de carbone CCl₄. Pour cela, on ajoute à 100 mL d'une solution aqueuse de diiode de concentration $c_0 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹, 10 mL de tétrachlorure de carbone CCl₄. Après agitation, on sépare les deux phases.

On conserve la phase aqueuse et on dose le diiode restant dans cette phase par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $c_t = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Ce dosage nécessite de verser 8 mL de la solution titrante.

- Ecrire la réaction d'oxydoréduction du dosage (couples redox : $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$).
- Calculer la concentration en diiode de la phase aqueuse c_1 .
- On définit le coefficient de partage du diiode comme la constante d'équilibre associée à l'équation : $\text{I}_2(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{org})$.
Calculer le coefficient de partage du diiode

Exercice 12

En solution aqueuse, le cation Cr^{3+} (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ et un ion complexe soluble $\text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$. En solution, la solubilité de l'hydroxyde de chrome peut s'écrire $s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$. On donne la courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH, pour une concentration totale c_0 en ions chrome (III).



- Pourquoi peut-on parler pour $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ d'hydroxyde « amphotère » ?
- A une solution d'ions chrome (III) de concentration c_0 , on ajoute progressivement une solution de soude (suffisamment concentrée pour que la dilution puisse être négligée). A l'aide du diagramme $\log(s) = f(\text{pH})$, décrire ce que l'on observe.
- Montrer que le diagramme de solubilité permet de placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, Cr^{3+} et de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.
- Quelle est la valeur de c_0 ?
- Définir le produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents

Exercice 13

On mélange deux solutions, l'une de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, l'autre de chlorure de sodium NaCl , de telle sorte que les concentrations apportées dans le mélange soient :

- $\text{Pb}^{2+} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Cl}^- = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$;
- $\text{Pb}^{2+} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Cl}^- = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$;
- $\text{Pb}^{2+} = 0,0020 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Cl}^- = 0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$.

Sachant que le produit de solubilité du chlorure de plomb vaut $K_s = 1,2 \cdot 10^{-5}$, déterminer l'état final pour chacun des trois cas (solution limpide ou présence d'un précipité, concentration des ions).

Exercice 14

Les ions ferreux Fe^{2+} précipitent avec les ions hydroxyde OH^- .

On dispose d'une solution d'ions Fe^{2+} de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on peut faire varier le pH de cette solution par ajout de soude.

- Déterminer le domaine de pH où existe le précipité.
- Déterminer le pH pour lequel 99,9 % des ions Fe^{2+} ont précipité.

Donnée :

$$\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 14,4$$

Exercice 15

Calculer la solubilité des solides suivants dans l'eau pure :

1. sulfate de plomb PbSO_4 ($\text{pK}_s = 7,8$)
2. phosphate de plomb $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{pK}_s = 31,8$)

Exercice 16

L'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}$ est le principal composant minérale de l'émail dentaire.

1. Écrire la réaction de dissolution de l'émail des dents en présence de plaque dentaire ($\text{pH} = 5,6$) et calculer la constante d'équilibre thermodynamique associée.

Les dentifrices au « fluor » contiennent du fluorure de sodium $\text{NaF}_{(s)}$ et contribuent à la prévention des caries grâce à la formation d'une couche d'émail moins soluble, la fluorapatite, de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(s)}$.

2. Écrire la réaction de formation de fluorapatite à partir d'ions à $\text{pH} = 5,6$ et calculer la constante d'équilibre thermodynamique associée.

Données :

$$\text{pK}_{s1}(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}) = 58$$

$$\text{pK}_{s2}(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(s)}) = 60$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{pK}_{a1} = 2,1 ; \text{pK}_{a2} = 7,2 ; \text{pK}_{a3} = 12,4$$

Exercice 17

Une solution contient des ions baryum Ba^{2+} à la concentration $c_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions magnésium Mg^{2+} à la concentration $c_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

On ajoute une solution contenant des ions carbonates CO_3^{2-} .

1. Écrire les deux réactions de précipitation susceptibles de se produire et calculer leur constante d'équilibre thermodynamique.
2. Calculer la concentration minimale en carbonate à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît en premier.

Les deux précipitations sont dites successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier cation est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, et simultanées sinon.

3. Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

Données :

$$\text{pK}_s(\text{MgCO}_3) = 7,5 ; \text{pK}_s(\text{BaCO}_3) = 8,3$$

Exercice 18

La pression partielle du CO_2 dans l'air vaut 0,39 hPa.

1. Déterminer s_0 , la solubilité du dioxyde de carbone, dans l'eau (on négligera dans cette question les propriétés acides du dioxyde de carbone).
2. Déterminer s_1 , la solubilité du dioxyde de carbone, dans une solution tampon de $\text{pH} = 8,0$.

Données :

$$\text{constante de l'équilibre : } \text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{2(aq)} \quad K = 3,3 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{constantes d'acidité : } \text{pK}_{a1}(\text{CO}_{2(aq)}/\text{HCO}_3^-) = 6,3 ; \text{pK}_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

Exercice 19

La conductivité d'une solution saturée d'iodure de plomb $\text{PbI}_2_{(s)}$ à 298 K est $\sigma = 38 \text{ mS.m}^{-1}$.

1. Calculer la solubilité de l'iodure de plomb $\text{PbI}_2_{(s)}$ dans l'eau.
2. Calculer le produit de solubilité K_s de $\text{PbI}_2_{(s)}$ à 298 K, puis son pK_s .
3. On introduit 40 mg de $\text{PbI}_2_{(s)}$ dans 100 mL d'eau. Le solide est-il présent dans l'état final ?
4. Quelle masse d'iodure de potassium $\text{KI}_{(s)}$ faut-il ajouter pour que 99 % de $\text{PbI}_2_{(s)}$ précipite ?

Données :

$$\text{masses molaires : } M(\text{PbI}_2) = 461,0 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{KI}) = 166,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{conductivités limites molaires : } \lambda^\circ(\text{Pb}^{2+}) = 14,2 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda^\circ(\text{I}^-) = 7,7 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Exercice 20

À l'issue d'une synthèse organique de l'acide benzoïque, on récupère 4,50 g d'acide benzoïque contenant des impuretés.

On souhaite purifier le solide par recristallisation dans l'eau.

1. Rappeler le principe de la recristallisation.
2. Calculer le volume d'eau qu'il est nécessaire d'ajouter pour dissoudre à chaud l'acide benzoïque.

3. Calculer les masses d'acide benzoïque en solution et d'acide benzoïque solide lors du retour à température ambiante.

4. En déduire le rendement de la recristallisation en acide benzoïque pur.

Données :

solubilités de l'acide benzoïque dans l'eau :

à 25°C $s_{25} = 3,44 \text{ g.L}^{-1}$; à 100°C $s_{100} = 56,31 \text{ g.L}^{-1}$