

### Série n°3

#### **Exercice1 : diagramme d'existence de d'un précipité**

À une solution de nitrate d'argent à  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ , on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'iodure de potassium. Soit, à déterminer, la valeur de  $pI = -\log [I^-]$ , pour laquelle AgI précipite. Donnée :  $pK_s(\text{AgI}) = 16,2$ .

#### **Exercice2 : Stabilité relative d'un précipité**

- Déterminer la solubilité du chlorure d'argent  $pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$  et celle d'iodure d'argent  $pK_s(\text{AgI}) = 16,20$  dans l'eau pur, puis en déduire le composé le plus soluble.
- Déterminer la constante de la réaction ayant lieu par ajout des ions iodures  $I^-$  à une solution contenant un précipité AgCl. Conclure.
- Calculer la solubilité dans l'eau pure du chromate d'argent  $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$ , La comparer à celle de AgCl. Que peut-on conclure ?
- Déterminer la constante de la réaction qu'aura lieu lorsqu'on ajoute des ions  $Cl^-$  à un précipité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

#### **Exercice 3 : Application à la séparation par précipitation**

Dans le mélange équimoléculaire d'ions  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  ( $[M^{2+}]_{\text{initial}} = 1$ ), quels ions peut-on séparer en les précipitant sous forme d'hydroxyde ?

	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
$pK_s$	21	11,15	16	15

#### **Exercice 4 : Solubilité de la sidérite**

L'étude de la solubilité de la sidérite  $\text{FeCO}_3 (s)$  dans l'eau joue un rôle important dans la composition des lacs ou des eaux souterraines. Les eaux naturelles riches en fer doivent être traitées pour la distribution d'eau potable.

**1-** Le produit de la sidérite est  $K_s = 10^{-11}$  à 298K. Que serait la solubilité de la sidérite dans l'eau en négligeant les propriétés acido-basique des ions carbonates ? (Le résultat sera mis sous la forme d'une puissance de dix).

En fait, la réaction de l'eau sur les ions carbonates ne peut pas être négligée.

**2-** On cherche maintenant la solubilité de la sidérite en prenant en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonate. Ecrire l'équation de la nouvelle réaction prépondérante de dissolution de la sidérite et en déduire la solubilité. Vérifier la pertinence du choix de la nouvelle réaction prépondérante en donnant la valeur du pH de la solution saturée.

**3-** On s'intéresse maintenant à la dissolution du carbonate de fer dans une solution de pH fixe par une solution tampon ce qui est plus représentatif d'une eau naturelle.

**a)** Etablir la relation entre la solubilité  $s$  de la sidérite, la concentration en ions oxonium notée  $h$ , les constantes d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  et le produit de solubilité de la sidérite.

**b)** En supposant que  $[A]$  est négligeable devant  $[B]$  si  $[A] < [B]$ , montrer que la courbe  $\log(s) = f(\text{pH})$  peut être assimilée à trois portions de droite. Donner l'équation numérique de chaque segment.

Données à  $T = 298\text{K}$  : produit ionique de l'eau :  $pK_e = 14,0$

$pK_a$  du couple  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  :  $pK_{A1} = 6,4$  ;  $pK_a$  du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  :  $pK_{A2} = 10,3$ .

#### **Exercice 5 : Précipitation sélectives des hydroxydes :**

On souhaite séparer les ions cobalt (II)  $\text{Co}^{2+}$  et magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  en réalisant une précipitation sélective des hydroxydes métalliques.

**1-** Lorsqu'on dissout dans l'eau de l'hydroxyde de magnésium (II)  $\text{Mg}(\text{OH})_2 (s)$  jusqu'à saturation, la solution possède un pH égal à 10,5. Montrer que le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium (II) est égal à  $K_{S2} = 10^{-10,8}$ .

On dispose d'une solution contenant initialement des ions cobalt (II)  $\text{Co}^{2+}$  à la concentration  $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$  mol/L et des ions magnésium (II)  $\text{Mg}^{2+}$  à la même concentration  $c_0$ . On souhaite précipiter plus de 99% du cobalt sans précipiter plus de 1% du magnésium.

2- Calculer la concentration en ions cobalt(II) restant en solution si 99% du cobalt précipite sous forme d'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (s). En déduire la concentration en ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  et le pH de la solution pour que 99% du cobalt précipite.

3- Calculer la concentration en ions magnésium (II) restant en solution si 1% du magnésium précipite sous forme d'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (s). En déduire la concentration en ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  et le pH de la solution pour que 1% du magnésium précipite.

4- Montrer qu'il existe une zone de pH que l'on précisera, ou il est possible de précipiter plus de 99% du cobalt sans précipiter plus de 1% de magnésium.

Données à  $T = 298\text{K}$  ;  $K_{S1}(\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-14,8}$  ;  $K_e = 10^{-14}$

### Exercice 6 :

Déterminer le domaine d'existence de l'hydroxyde de magnésium de formule  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ , en fonction du pOH, dans une solution de concentration initiale en ions magnésium égale à  $C = [\text{Mg}^{2+}] = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

On donne :  $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-11}$

### Exercice 7 :

On mélange 10 mL de solution de sulfate de sodium et 10 mL de solution de nitrate d'argent, toutes deux à la concentration  $c = 8 \cdot 10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup>.

Observe-t-on un précipité de sulfate d'argent ?

Donnée :  $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-5}$ .

### Exercice 8:

Le produit de solubilité du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est égal à  $3 \cdot 10^{-12}$ .

a) Calculer en mole/l et en g/l la solubilité de ce produit.

b) La concentration en ion  $\text{Ag}^+$  d'une solution est de  $10^{-4}$  mole/l. Calculer la masse minimum de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  que l'on doit ajouter par litre de solution pour que le chromate d'argent commence à précipiter.

c) Quelle masse de nitrate d'argent faudrait-il ajouter à un litre d'une solution saturée de chromate d'argent pour diminuer la solubilité de ce dernier par 1000 ?

d) Quelle masse de chromate de sodium faudrait-il ajouter à un litre d'une solution saturée de chromate d'argent pour diminuer la solubilité de ce dernier par 1000 ?

e) On ajoute à un litre d'une solution contenant 200 g d'ions argent 100 g de chromate de sodium. Calculer la masse d'ions argent restant en solution.

### Exercice 9 :

On s'intéresse à la solubilité de  $\text{AgCH}_3\text{COO}_{(\text{s})}$  (acétate d'argent). Le but ici est d'exprimer la solubilité du solide en fonction du pH de la solution. Le pKs de  $\text{AgCH}_3\text{COO}_{(\text{s})}$  est égal à 2,7 et le pKa du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  est de 4,8.

1- Exprimer la solubilité en fonction de la concentration des différents ions/espèces présent dans la solution saturée.

2- Utiliser les constantes d'équilibre  $K_A$  (relatives au couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) et  $K_s$  (relative au solide  $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ) pour exprimer  $s$  en fonction de  $h$  (avec  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ )

Pour simplifier le problème nous allons distinguer deux cas limites (asymptotiques) en envisageant deux domaines de pH.

3- Si  $\text{pH} > \text{pKa} + 1$  : écrire l'équilibre de solubilité et en déduire l'expression de  $s$ .

4- Si  $\text{pH} < \text{pKa} - 1$  : écrire l'équilibre de solubilité et en déduire l'expression de  $s$ .

5- Tracer  $ps = f(\text{pH})$

6- Que pouvez-vous dire de l'évolution de la solubilité du pH dans cette situation ?