

Réactions de Précipitation

Tester le cours

Définir un précipité	Un précipité est un solide neutre possédant la propriété d'être peu soluble en solution aqueuse.
Définir la solubilité d'un solide	La solubilité d'un solide est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. Si une solution est saturée, la quantité de solide passée en solution est égale à la solubilité du solide dans cette solution.
Condition de non précipitation	$Q_{r0} = [A^+]_0[B^-]_0 < K_s$
Condition de précipitation (ou d'existence du précipité)	$Q_{r0} = [A^+]_0[B^-]_0 > K_s$
Condition d'équilibre	$Q_{req} = [A^+]_{eq}[B^-]_{eq} = K_s$

Tester les Bases

TLB_{MtE} 1 Application directe

1. On considère un litre de solution saturée en chlorure de plomb. Calculer la concentration en ions Pb^{2+} de la solution.

Donnée : $pK_s(PbCl_2(s)) = 4,8$

2. Quel volume d'eau doit-on employer pour dissoudre complètement une masse $m = 2,72$ g de sulfate de calcium ?

- ◇ $pK_s(CaSO_4(s)) = 4,6$,
- ◇ $M_{Ca} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- ◇ $M_S = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- ◇ $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

TLB_{MtE} 2 Précipitation et pH

1. Calculer la valeur de pH à partir de laquelle le solide $Mn(OH)_2$ précipite pour une solution telle que $[Mn^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

2. Même question pour $Mn(OH)_3$ dans une solution telle que $[Mn^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

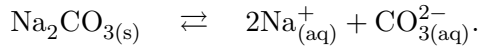
3. Soit une solution contenant des ions Mn^{2+} et Mn^{3+} à la même concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour que 99,99% des ions Mn^{3+} précipitent sans que les ions Mn^{2+} ne précipitent ?

- ◇ $pK_{s1}(Mn(OH)_2) = 12,7$,
- ◇ $pK_{s2}(Mn(OH)_3) = 35,7$.

Exercices

Ex 1 Eaux de lavage

Les eaux de lavage contiennent du carbonate de sodium de formule brute Na_2CO_3 , dont l'équation de dissolution dans l'eau s'écrit :



- Si s est la solubilité de ce sel dans l'eau, déterminer s en mole par litre si $K_s = 1, 2$.
- Quelle est la concentration massique (exprimée en gramme par litre) de carbonate de sodium à ne pas dépasser pour éviter le dépôt de sel dans les tubes de l'échangeur ?

- ◇ $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- ◇ $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- ◇ $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex 2 Calculer la solubilité s du chlorure d'argent, à 298 K, dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. Dans l'eau pure, cette solubilité est $s_1 = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Comparer les deux solubilités et conclure.

$$pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$$

Ex 3 Diagramme de solubilité

Tracer le diagramme de solubilité donnant ps (où s est la solubilité) en fonction du pH pour le sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ ($pK_s = 50,0$) et le sulfure de Nickel $\text{NiS}_{(s)}$ ($pK_s = 20,0$).

On donne pour H_2S : $pK_{a1} = 7,0$ et $pK_{a2} = 13,0$. On donnera les expressions approchées de s pour les différents domaines d'existence.

Exercices pour s'entraîner et/ou pour aller plus loin

Ex 6 Solubilité de l'hydroxyde de zinc

A une solution de chlorure de zinc de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, on ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, ce qui permet de négliger la dilution.

- Décrire qualitativement les phénomènes observés.
- Déterminer les valeurs pH_1 et pH_2 du pH telles que respectivement :
 - Le précipité d'hydroxyde de zinc apparaisse.

Ex 4 Le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium (chaux) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, à 20 °C, est $K_s = 8 \cdot 10^{-6}$.

- Calculer la solubilité S en mole par litre et s en gramme par litre de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure.
- Dans un litre ($V = 1 \text{ L}$) de solution bien agitée de chlorure de calcium CaCl_2 de concentration molaire $C = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute goutte à goutte de la soude de concentration $C' = 6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit v le volume de soude à ajouter pour que débute la précipitation de l'hydroxyde de calcium.
 - En supposant que v est beaucoup plus petit que V , calculer le pH de début de précipitation.
 - En déduire le volume v de soude versé. (Estimer le volume d'une goutte !)

Ex 5 Stabilisation du cuivre I par précipitation

On souhaite étudier la stabilisation du cuivre au no +I par précipitation qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction.

- ◇ $E_1^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$.
- ◇ $E_2^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$.

- Montrer à partir des diagrammes de stabilité que l'ion Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra 1 mol/L comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ? Les ions cuivre (I) forment avec les ions iode I^- le précipité $\text{CuI}_{(s)}$ de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.
- Ecrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$.
- En déduire la relation de Nernst pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ en notant leurs potentiels standards E_3^0 et E_4^0 . Exprimer alors E_3^0 en fonction de pK_s et E_1^0 , et de même E_4^0 en fonction de pK_s et E_2^0 . Calculer les valeurs numériques.
- Expliquer en quoi les cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iode.

- Le précipité d'hydroxyde de zinc disparaît.
- Exprimer la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ dans le domaine $[pH_1, pH_2]$. En déduire, en justifiant les approximations faites, les relations $\log(s) = f(pH)$.
- Déterminer la valeur du pH lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de s correspondante.
- Tracer l'allure du graphe $\log s = f(pH)$.
 $pK_s(\text{Zn}(\text{OH})_2(s)) = 16,4$ et $\log \beta_2(\text{ZnO}_2^{2-}) = 15,4$.