

TD χ 8 : Réactions de précipitation

Exercice 1 : Hydroxyde de chrome

On dissout dans 25mL d'eau 0.10 g de nitrate de chrome(III) hydraté de formule $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Puis on ajoute goutte à goutte de l'hydroxyde de sodium concentré. Un précipité gris-vert apparaît puis disparaît partiellement laissant une solution verte.

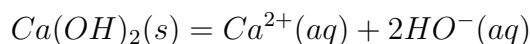
1. Calculer la concentration initiale en chrome(III).
2. Calculer le pH de précipitation de l'oxyde de chrome(III).
3. Peut-on le dissoudre complètement en milieu très basique ? Quel est alors le pH de la solution ?
4. Sachant qu l'on arrête l'ajout d'hydroxyde de sodium et que le pH de la solution vaut 11, déduire la composition de la solution.

Données : masses molaires (en g/mol) : H : 1 ; N : 14 ; O : 16 ; Cr : 52.

$Cr(OH)_3(s) = Cr^{3+}(aq) + 3HO^-(aq)$ $K_S = 10^{-30}$ et $Cr(OH)_3(s) + HO^-(aq) = CrO_2^- + 2H_2O(l)$: $K = 10^{-1.5}$.

Exercice 2 : L'hydroxyde de calcium

L'hydroxyde de calcium est partiellement soluble en solution aqueuse selon :



1. Définir la solubilité de l'hydroxyde de calcium.
2. On dispose d'une solution saturée. On mesure la conductivité : $\sigma = 786 mS \cdot m^{-1}$ à 25°C. En déduire la valeur du produit de solubilité.
3. Calculer le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium à 25°C. La solubilité peut-elle être augmentée en jouant sur le pH de la solution ?

Données : conductivités molaires ioniques à 25°C en $S \cdot m^{-2} \cdot mol^{-1}$: $\lambda^0(H_3O^+) = 35.0 \times 10^{-3}$; $\lambda^0(HO^-) = 19.9 \times 10^{-3}$ et $\lambda^0(Ca^{2+}) = 11.9 \times 10^{-3}$.

Exercice 3 : Formation d'un précipité

La très grande toxicité des ions fluorure s'explique par la formation d'un composé très stable avec le calcium, la fluorine $CaF_2(s)$.

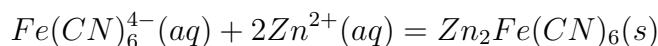
1. Calculer la solubilité du fluorure de calcium $CaF_2(s)$ dans l'eau pure.
2. Dans 100mL d'une solution de nitrate de calcium ($Ca^{2+} + 2NO_3^-$) de concentration $1.00 \times 10^{-2} mol/L$, combien de gouttes de solution de fluorure de sodium ($Na^+ + F^-$) à $1.00 \times 10^{-1} mol/L$ faut-il ajouter pour que le fluorure de calcium solide $CaF_2(s)$ apparaisse en solution ?
3. Dans 100mL de solution S_0 de nitrate de calcium ($Ca^{2+} + 2NO_3^-$) de concentration $1.00 \times 10^{-1} mol/L$, on verse 100mL d'une solution de fluorure de sodium ($Na^+ + F^-$) à $1.00 \times 10^{-1} mol/L$. On obtient une solution S_1 à laquelle sont ajoutés, sans variation de volume, $1.00 \times 10^{-2} mol$ de nitrate de baryum ($Ba^{2+} + 2NO_3^-$). On obtient une solution S_2 . La solution S_2 contient-elle du fluorure de baryum solide ?

Données : $pK_{S1}(CaF_2) = 10.5$; $pK_{S2}(BaF_2) = 6.0$ et $V_{goutte} \approx 40 \mu L$.

Exercice 4 : Déplacement d'une réaction d'oxydoréduction par précipitation

On donne le potentiel standard du couple $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-} : E_1^0 = 0.35V$ et celui du couple $I_2/I^-(aq) : E_2^0 = 0.62V$.

1. Les ions hexacyanoferrate(III) $Fe(CN)_6^{3-}$ peuvent-ils oxyder les ions iodure I^- ?
2. Lorsqu'on introduit du chlorure de zinc $ZnCl_2$ dans la solution, il se forme le précipité $Zn_2Fe(CN)_6$ selon l'équation :



Le produit de solubilité du précipité vérifie : $pK_S = 15.4$.

- (a) Calculer le potentiel standard du nouveau couple $Fe(CN)_6^{3-}/Zn_2Fe(CN)_6$ noté E_3^0 .
- (b) L'oxydation est-elle maintenant possible. Ecrire l'équation de la réaction observée.

Exercice 5 : Etudier l'influence de facteurs sur la solubilité

Pour chacun des cas ci-dessous, comparer la solubilité calculée à celle du solide ionique dans l'eau pure et conclure.

1. Calculer la solubilité s_1 du précipité $AgCl(s)$ dans une solution aqueuse contenant déjà des ions chlorure à la concentration $C = 1.00 \times 10^{-1} mol/L$.
2. Calculer la solubilité s_2 du précipité $AgCH_3COO(s)$ dans une solution aqueuse acidifiée, telle que $[H_3O^+] = C = 1.0 mol/L$.

Données : $pK_S(AgCl) = 10.0$; $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.2$ et $pK_S(AgCH_3COO) = 2.7$.

Exercice 6 : Détermination d'un produit de solubilité

Dans un bécher (1), on verse $100cm^3$ d'une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$) de concentration molaire $C_1 = 0.10 mol/L$, puis on y plonge une électrode d'argent. Cette électrode constitue le pôle positif de la pile.

Dans un bécher (2), on verse $100cm^3$ d'une solution de chlorure de cobalt ($Co^{2+} + 2Cl^-$) de concentration molaire $C_2 = 0.10 mol/L$, puis on y plonge une électrode de cobalt.

On relie les deux béchers par un pont salin contenant du nitrate d'ammonium ($NH_4^+ + NO_3^-$). On mesure alors une force électromotrice, notée ΔE , aux bornes de la pile ainsi constituée. L'expérience donne $\Delta E = 1.05V$ à une température de $25^\circ C$.

1. Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu dans la pile quand celle-ci débite.
2. Déterminer, dans les conditions de l'expérience, la valeur du potentiel standard du couple Co^{2+}/Co .

On ajoute dans le bécher (2), contenant les ions Co^{2+} en solution aqueuse, une pastille d'hydroxyde de sodium $NaOH(s)$. L'hydroxyde de cobalt $Co(OH)_2(s)$ précipite. On mesure alors la force électromotrice de la pile ainsi constituée et on obtient une valeur $\Delta E' = 1.18V$. Par ailleurs, le pH mesuré vaut 8.9.

3. Déterminer la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt(II).

Donnée : $E^0(Ag^+/Ag) = 0.80V$.

Exercice 7 : Précipitations compétitives

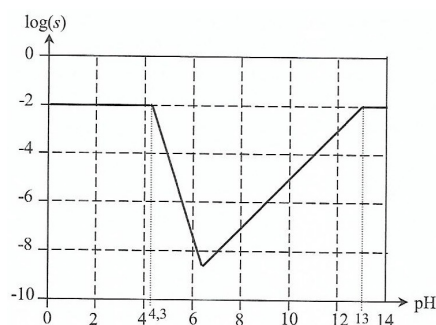
On dispose d'une solution S contenant les cations métalliques Tl^+ , Ag^+ et Pb^{2+} aux concentrations $[Ag^+] = 3.0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$, $[Tl^+] = 1.0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$ et $[Pb^{2+}] = 5.0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$. Dans $25 mL$ de cette solution, on verse progressivement une solution d'iodure de sodium (Na^+ , I^-) à $1.0 \times 10^{-1} mol/L$.

1. Dans quel ordre observe-t-on l'apparition des différents précipités ?
2. Les réactions de précipitation sont-elles successives ?
3. Quel volume de la solution d'iodure de sodium est nécessaire pour précipiter la totalité des ions argent ?
4. On verse 8 mL de la solution d'iodure de sodium dans la solution S . Indiquer quels sont les précipités présents, et calculer les concentrations des différents ions en solution à l'état final.

Donnée : $pK_S(TlI) = 7.2$; $pK_S(AgI) = 16.1$ et $pK_S(PbI_2) = 8.1$.

Exercice 8 : Hydroxyde amphotère

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



1. Pourquoi peut-on parler pour $Cr(OH)_3(s)$ d'hydroxyde "amphotère" ?
2. 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 $\log s = f(pH)$, décrire ce que l'on observe.
3. Montrer que le diagramme de solubilité permet de placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de $Cr(OH)_3$, Cr^{3+} et de $Cr(OH)_4^-$. S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?
4. Quelle est la valeur de c_0 ?
5. Définir le produit de solubilité de $Cr(OH)_3$ puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.