

TD n°2
AQ2 – LES RÉACTIONS DE DISSOLUTION ET DE PRÉCIPITATION

Exercice AQ2-1 : Précipitation du chlorure de plomb ? (*)

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 :

1. $\text{Pb}^{2+} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Cl}^- = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$;
2. $\text{Pb}^{2+} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Cl}^- = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$;
3. $\text{Pb}^{2+} = 0,0020 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 AQ2-2 : Domaine d'existence de l'hydroxyde ferreux (*)

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.

1. Déterminer le domaine de pH où existe le précipité.
2. 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 AQ2-3 : Calcul de solubilité (*)

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

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

Exercice AQ2-4 : Émail des dents (*)

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 :

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

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

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

Exercice AQ2-5 : Précipitations compétitives (**)

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 :

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

Exercice AQ2-6 : Influence du pH sur la solubilité (**)

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 :

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

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

Exercice AQ2-7 : À propos de l'iodure de plomb PbI_2 (**)

La conductivité d'une solution saturée d'iodure de plomb $\text{PbI}_{2(\text{s})}$ à 298 K est $\sigma = 38 \text{ mS.m}^{-1}$.

1. Calculer la solubilité de l'iodure de plomb $\text{PbI}_{2(\text{s})}$ dans l'eau.

2. Calculer le produit de solubilité K_s de $\text{PbI}_{2(\text{s})}$ à 298 K, puis son pK_s .

3. On introduit 40 mg de $\text{PbI}_{2(\text{s})}$ dans 100 mL d'eau. Le solide est-il présent dans l'état final ?

4. Quelle masse d'iodure de potassium $\text{KI}_{(\text{s})}$ faut-il ajouter pour que 99 % de $\text{PbI}_{2(\text{s})}$ 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 AQ2-8 : Rendement théorique d'une recristallisation

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 $s_{100} = 56,31 \text{ g.L}^{-1}$