

L8 : Solutions aqueuses : précipités

1) On donne pour le couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$: $\text{p}K_a = 2,0$. Un excès de sulfate d'argent solide est introduit dans une solution d'acide nitrique de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH à l'équilibre est alors de 1,15. En déduire le produit de solubilité de $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$.

2) Une solution saturée d'arséniate d'argent a un pH de 9,05. Calculer le produit de solubilité de $\text{Ag}_3\text{AsO}_4(\text{s})$. On donne pour H_3AsO_4 : $\text{p}K_{a1} = 2,2$; $\text{p}K_{a2} = 7,0$ et $\text{p}K_{a3} = 11,6$.

3) On dose un mélange de 20 mL d'acide chlorhydrique et de sulfate de cuivre (II) tous deux de concentrations $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par la soude $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{p}K_s = 18,5$. Déterminer l'allure de la courbe pH-métrique (coordonnées des points remarquables) et de la courbe conductimétrique. On donne les conductivités équivalentes à dilution infinie :

	H ⁺ (aq)	Na ⁺	1/2 Cu ²⁺
$\lambda_0 \text{ (mS.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	35,0	5,0	5,4

4) On donne : $\text{MnS}(\text{s})$: $\text{p}K_{s1} = 10$; $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$: $\text{p}K_{s2} = 13$ et $\text{Tl}_2\text{S}(\text{s})$: $\text{p}K_{s3} = 25$; pour H_2S : $\text{p}K_{a1} = 7$ et $\text{p}K_{a2} = 13$. Une solution contient initialement Mn^{2+} (à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et Tl^+ (à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ; on sature la solution en H_2S en faisant barboter $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ sous une pression de 1 bar ; on a alors, à l'équilibre, $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans quel intervalle de pH doit-on se placer pour précipiter au moins 99 % de Tl^+ sans précipiter Mn^{2+} ?

5) Déterminer la solubilité du sulfure d'argent (Ag_2S) dans une solution dont le pH est maintenu à 6. Les $\text{p}K_a$ de H_2S valent 7 et 13 et le $\text{p}K_s$ de Ag_2S vaut 49.

6) Tracer la courbe $\log(s) = f(\text{pH})$ où s représente la solubilité du zirconium(IV) ; déterminer les coordonnées du minimum de solubilité.

Dans quel domaine de pH peut-on observer une précipitation de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ à partir d'une solution initialement acide contenant $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en Zr^{4+} ?

Données : $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{s})$: $\text{p}K_s = 52$; pour $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{s}) = \text{HZrO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$: $\text{p}K = 18$.

7) On donne : $K_f[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 10^7$ et $K_s[\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})] = 10^{-12}$. Dans un litre d'eau, on introduit (sans variation de volume) 2 mol de NH_3 , 1 mol de CrO_4^{2-} et 0,1 mol de Ag^+ . Déterminer l'état d'équilibre.

8) On veut dissoudre 0,020 mole de $\text{AgCl}(\text{s})$ dans 100 mL d'eau. Quelle quantité de NH_3 faut-il ajouter ? On donne : $\text{AgCl}(\text{s})$: $\text{p}K_s = 9,8$ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: $\log \beta_2 = 7,2$.

9) Dans un litre d'eau, on introduit $5 \cdot 10^{-3}$ mol de HCl et $5 \cdot 10^{-3}$ mol de AlCl_3 . On dose, ensuite, cette solution par une solution concentrée de NaOH (on néglige la dilution). On veut connaître l'allure de la courbe $\text{pH} = f(n)$ où n est le nombre de mole de soude versé.

Déterminer les nombres de mole n_1 et n_2 correspondant au début de la précipitation et à la fin de la redissolution de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$.

Donner les équations des différentes parties de la courbe $\text{pH} = f(n)$.

On donne : $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$: $\text{p}K_s = 33,0$; $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$: $K = 10^2$.

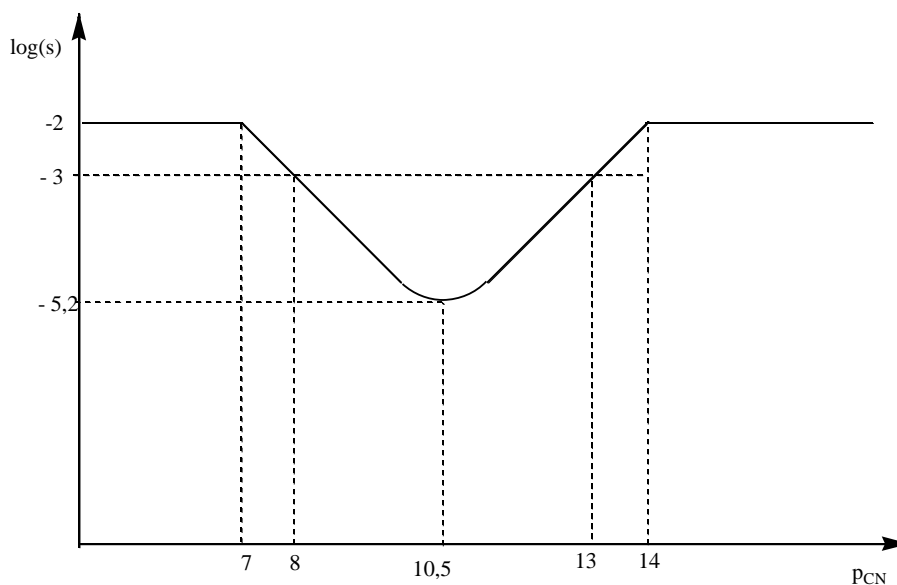
10) On donne pour CuI(s) : $pK_s = 12,0$; pour $\text{Cu}^+ + 2 \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$: $\beta_2 = 10^{10,8}$ et pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $pK_a = 9,2$.

Dans un litre d'eau, on introduit, sans variation de volume : 0,010 mole de CuNO_3 , 0,10 mole de KI et 1 mole d'ammoniac.

a) Montrer que le précipité de CuI(s) n'apparaît pas.

b) On ajoute H^+ ; pour quel valeur de pH le précipité commence-t-il à se former ?

11) On place $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'argent (I) dans une solution de cyanure ; on trace le logarithme de la « solubilité » s en fonction de $p\text{CN}$ (il ne s'agit pas de la solubilité qui, elle, continuerait à augmenter au-delà de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ; on obtient la courbe suivante :



On admet qu'il ne peut se former qu'un précipité et qu'un complexe noté **C** : $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{(n-1)-}$

a) Calculer le produit de solubilité du précipité.

b) Déterminer la formule de **C** ainsi que la valeur de sa constante globale de formation.

c) On verse une solution de nitrate d'argent dans une solution de cyanure de sodium. Que se passe-t-il ?

d) On verse une solution de cyanure de sodium dans une solution de nitrate d'argent. Que se passe-t-il ?