



Réactions de précipitation

Quelques extraits de rapports « récents »

- En chimie des solutions, très peu de candidats s'interrogent sur la composition des solutions pour identifier la réaction pertinente, et ainsi orienter correctement les raisonnements. **(ENS)**
- Lors de l'étude portant sur l'effet d'ion commun, l'analyse qualitative initiale n'est pas toujours présentée. **(Centrale)**
- Lors de l'étude de l'effet d'ion commun, l'analyse qualitative initiale n'est pas toujours présentée. Ce défaut d'analyse conduit à des calculs trop lourds, qui sont sanctionnés. **(Centrale)**
- La confusion entre complexe et précipité est fréquente, ce qui conduit inévitablement à des calculs erronés.
- **(Centrale)**
La définition même du concept de *solubilité* semble inconnue de bon nombre de candidats. **(X)**
- La dissolution des hydroxydes métalliques conduit à de fréquentes erreurs, un certain nombre de candidats confondant la quantité d'ions hydroxyde provenant du précipité avec celle présente dans le milieu d'origine (un milieu tampon par exemple). **(Centrale)**

1. Chlorure d'argent

1. Calculer la solubilité du chlorure d'argent et celle du chromate d'argent dans l'eau à 25 °C.
2. On ajoute 100 mL d'acide chlorhydrique à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 900 mL d'une solution saturée filtrée de chlorure d'argent. Nommer la situation expérimentale décrite et justifier qualitativement l'évolution de la solubilité. Calculer la masse de précipité formé.
3. On introduit, progressivement et sans variation de volume, des ions argent dans une solution contenant des ions chlorure (à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et des ions chromate (à $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
 - a) Dresser un diagramme d'existence pour les deux précipités.
 - b) Identifier le premier précipité formé.
 - c) Lorsque le second précipité apparaît, déterminer le taux de précipitation de l'anion intervenant dans le premier précipité. Proposer une situation expérimentale dans laquelle utiliser ce résultat sachant que le chromate d'argent est rouge alors que le chlorure d'argent est blanc.

Données : $pK_S(\text{AgCl}) = 9,75$; $pK_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$; $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g/mol}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g/mol}$.

2. Iodure de plomb

La conductivité d'une solution saturée d'iodure de plomb $\text{PbI}_2(\text{s})$ à 298 K est $\sigma = 38 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

1. Calculer la solubilité de l'iodure de plomb dans l'eau. Calculer le produit de solubilité de $\text{PbI}_2(\text{s})$ à 298 K.
2. On introduit 0,40 g d'iodure de plomb dans 1,0 L d'eau. Le solide est-il présent dans l'état final ?
3. Quelle masse d'iodure de potassium KI faut-il ajouter pour que 99 % $\text{PbI}_2(\text{s})$ reprécipite ?

Données : Masses molaires : $M(\text{PbI}_2) = 461,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{KI}) = 166,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
Conductivités molaires ioniques à dilution infinie (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\text{Pb}^{2+} : 14,2$; $\text{I}^- : 7,7$.

3. Précipitation compétitive de carbonates

Une solution contenant des ions argent(I) Ag^+ et strontium(II) Sr^{2+} tous deux à la concentration $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est placée sous atmosphère de dioxyde de carbone gazeux à la pression constante de 1 bar de sorte à maintenir la concentration en dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_2(\text{aq})$ égale à $3,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Justifier qu'à température constante, si la pression partielle de dioxyde de carbone est maintenue constante, alors la concentration $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ reste bien constante.
2. Tracer un diagramme d'existence des deux solides gradué en pH.
3. Existe-t-il une gamme de pH pour laquelle les ions argent (I) ne précipitent pas sous forme de carbonates alors qu'au moins 99 % de ions strontium (II) ont précipité?

Données :

- $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$: $\text{p}K_{\text{S}1} = 11$
- $\text{SrCO}_3(\text{s})$: $\text{p}K_{\text{S}2} = 10$
- $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$: $\text{p}K_{\text{a}1} = 6,4$
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$: $\text{p}K_{\text{a}2} = 10,3$

4. pH d'une solution saturée

L'acide arsénique H_3AsO_4 est un triacide : $\text{p}K_{\text{a}1} = 2,2$ $\text{p}K_{\text{a}2} = 7,0$ $\text{p}K_{\text{a}3} = 11,6$.

L'arséniate d'argent $\text{Ag}_3\text{AsO}_4(\text{s})$ est peu soluble en solution aqueuse. La solution saturée d'arséniate d'argent dans l'eau pure a un $\text{pH} = 9,05$. Calculer la solubilité s de Ag_3AsO_4 dans l'eau pure ainsi que son produit de solubilité K_{S} .

5. Précipitation et acido-basicité : solubilité du chromate d'argent

Le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 vaut $K_{\text{S}} = 1,26 \cdot 10^{-12}$.

1. Calculer la solubilité du chromate d'argent dans l'eau pure en négligeant les propriétés acido-basiques des ions chromate.
2. En réalité, on a : $\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ $K_{\text{A}} = 3 \cdot 10^{-7}$
Exprimer la solubilité du chromate d'argent en fonction de l'activité h des ions H_3O^+ imposée par un tampon, puis donner l'allure de la courbe $\log(s/C^\circ)$ en fonction du pH imposé.