

## Précipitation

---

### Exercice 1

On mélange 10,0 mL d'acide chlorhydrique à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à 20,0 mL de solution de nitrate d'argent à  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Y a-t-il précipitation du chlorure d'argent ?

Données :  $pK_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 10$

---

### Exercice 2

Quelle est la concentration molaire minimum d'une solution de nitrate d'argent pour que lorsqu'on mélange 20,0 mL de sulfate de sodium à  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  avec 40,0 mL de nitrate d'argent, il y ait précipitation du sulfate d'argent sachant que la constante de solubilité de ce sel vaut  $10^{-4,8}$ ?

---

### Exercice 3

1. A  $20^\circ\text{C}$ , la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure est de  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; calculer son  $pK_s$ . Même question pour l'iodure de bismuth ( $\text{BiI}_3$ ;  $M = 590 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dont la solubilité dans l'eau pure vaut  $7,72 \text{ mg.L}^{-1}$ .
  2. Le produit de solubilité de l'iodate de plomb ( $\text{PbIO}_3$ ) est  $2,5 \cdot 10^{-13}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Calculer sa solubilité dans l'eau pure en  $\text{g.L}^{-1}$ .
- 

### Exercice 4

Pour déterminer le produit de solubilité du sulfate de plomb, on utilise la conductimétrie. On mesure successivement la résistance d'une solution saturée de sulfate de plomb et celle de l'eau utilisée. Les résultats sont les suivants :

-solution saturée de sulfate de plomb :  $R_1 = 295 \times 10^2 \Omega$

-eau utilisée :  $R_2 = 408 \times 10^3 \Omega$

Calculer le produit de solubilité sachant que la constante de cellule est  $K = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ .

---

### Exercice 5

1. A 10,0 mL d'une solution de nitrate d'argent à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute une solution de chlorure de sodium à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour quel volume  $v$  le précipité apparaît-il ? (on suppose que le volume  $v$  est négligeable devant  $E$ ).
2. A 10,0 mL d'une solution de nitrate d'argent à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute  $0,100 \text{ mol}$  d'ammoniac.
  - 2.1. Déterminer la concentration molaire des espèces en solution.
  - 2.2. A la solution précédente, on ajoute du chlorure de sodium à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le volume nécessaire  $V'$  nécessaire pour obtenir un précipité de chlorure d'argent.

Données :  $pK_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 9,75$  ;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ : \log \beta_2 = 7,2$

On néglige l'action de l'ammoniac sur l'eau.

---

### Exercice 6

L'hydroxyde de zinc  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  est peu soluble dans l'eau. L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  donne avec l'ammoniac, l'ion complexe stable tetramminezinc (II),  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ .

Dans une solution d'ammoniac de concentration  $c_b = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , on dissout du chlorure d'ammonium jusqu'à obtenir une solution tampon de  $\text{pH} = 9$ . Puis on introduit dans ce tampon des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la concentration  $c_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le précipité  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  n'apparaît pas.

Montrer en effectuant le calcul convenable que la formation de l'ion tetramminezinc(II) permet de justifier cette observation.

On considérera que l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  est complexé en quasi-totalité. Justifier cette approximation.

Données :  $K_s(\text{Zn(OH)}_{2(s)}) = 10^{-17}$  ;  $K_D([\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}) = 10^{-10}$

---

### Exercice 7 (Bac 1985)

Le sulfure de fer(II)  $\text{Fe}_2\text{S}$  est un solide dont le produit de solubilité à  $25^\circ\text{C}$  est  $K_s = 6 \cdot 10^{-18}$ , les concentrations molaires étant exprimées en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

1. Calculer sa solubilité  $s_1$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  dans l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$ .
2. Calculer sa solubilité  $s_1$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ , dans une solution de sulfure de sodium de concentration molaire  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (on ne tiendra pas compte lors de cette question du caractère basique de l'ion sulfure).
3. Une solution aqueuse saturée en sulfure d'hydrogène a une concentration molaire en sulfure d'hydrogène libre de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . On peut faire varier le  $\text{pH}$  de cette solution par ajout d'acide ou de base sans variation notable de volume.
  - 3.1. Exprimer la concentration molaire de la solution en ions sulfure, en fonction de la concentration molaire en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
  - 3.2. On ajoute sans variation notable de volume à 1 L de cette solution  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions fer (II). Déterminer le  $\text{pH}$  de début de précipitation du sulfure de fer.

Données :  $K_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 10^{-7}$  ;  $K_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-14}$

---

### Exercice 8

A  $25^\circ\text{C}$ , on plonge une lame d'argent dans une solution de nitrate d'argent de concentration molaire  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Quel est le potentiel pris par cette lame ?
2. A  $100 \text{ cm}^3$  de cette solution on ajoute  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mole}$  de bromure de potassium, de telle que la variation de volume soit négligeable. Calculer le potentiel pris par la lame d'argent.
3. Le précipité obtenu précédemment est isolé par filtration, lavé puis dissous dans un litre de solution d'ammoniac. Quelle doit être la concentration molaire volumique minimale en ammoniac pour dissoudre la totalité de ce précipité ?

Données :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $\text{p}K_s(\text{AgBr}_{(s)}) = 12,2$  ;  $K_D([\text{Ag(NH}_3)_2]^+) = 5,9 \cdot 10^{-8}$

---

### Exercice 9 (Bac 1988)

Les hydroxydes de fer (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  et fer (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  sont peu solubles dans l'eau. A  $20^\circ\text{C}$ , leurs produits de solubilité sont  $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-15}$  et  $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})) = 10^{-38}$ .

1. Dans une solution tampon ammonium/ammoniac, de  $\text{pH} = 9,50$ , on introduit les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  chacun à la concentration  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Indiquer après avoir effectué un calcul approprié s'il y a précipitation de l'hydroxyde de fer (II), de l'hydroxyde de fer (III).
2. Dans le mélange ci-dessus, on place une électrode de platine qui prend le potentiel  $E$  et une électrode au calomel au potentiel fixe  $E_{\text{cal}} = 0,246 \text{ V}$ . Calculer la valeur de la tension de cellule  $U = E - E_{\text{cal}}$ .

Données :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

---

### Exercice 10 (Bac 1986)

On mélange 100 mL d'une solution d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  de concentration molaire  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  et 150 mL d'une solution contenant  $0,025 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ce}^{3+}$ .

On plonge dans la solution obtenue une lame de platine dont on suivra le potentiel en fonction du  $\text{pH}$ .

La variation du  $\text{pH}$  se fera de 0 à 10 (sans variation de volume).

1. Calculer le  $\text{pH}$  de début de précipitation des deux hydroxydes.
2. Calculer le potentiel de la lame de platine pour les valeurs de  $\text{pH}$  suivantes :  
 $\text{pH} = 1$  ;  $\text{pH} = 5$  ;  $\text{pH} = 9$ .

Données :  $K_{s1}(\text{Ce}(\text{OH})_4) = 10^{-51}$  ;  $K_{s1}(\text{Ce}(\text{OH})_3) = 10^{-21}$   
Le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$  ;  $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$

---

### Exercice 11 : Etude d'un dosage électroargentimétrique (Bac 2001)

On se propose d'étudier le dosage électroargentimétrique d'une solution (S) contenant des ions chlorure et des ions iodure :

- une prise d'essai de 100,0 mL de solution (S) contenant  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de chlorure de potassium KCl et  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  d'iodure de potassium KI est placée dans un bécher
- une électrode d'argent est plongée dans cette solution ; un dispositif permet d'en mesurer le potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène ;

On verse une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  suffisamment concentrée pour considérer que le volume total est constant, et on mesure le potentiel de l'électrode d'argent.

Données (à  $25^\circ\text{C}$ ) :

Produits de solubilité :  $K_{s1}(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}$  ;  $K_{s2}(\text{AgCl}) = 1,5 \cdot 10^{-10}$

Potentiel standard :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$

1. L'électrode d'argent
  - 1.1. Donner l'expression du potentiel de l'électrode d'argent en utilisant la relation de Nernst.
  - 1.2. Préciser, sans aucun calcul, dans quel sens évoluera sa valeur numérique au cours du dosage.
2. Les réactions de précipitation
  - 2.1. Montrer que l'iodure d'argent précipite en premier.
  - 2.2. Écrire les équations des réactions ayant lieu dans la solution (S) au cours du dosage, dans l'ordre où elles se produisent.

- 2.3. Donner les expressions des constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  de ces réactions. Calculer leurs valeurs numériques. Que peut-on en conclure ?

3. Calculs de potentiel

On considère que la précipitation de l'iodure d'argent est terminée lorsque  $[I^-]$  est égale à 0,1 % de la concentration initiale.

- 3.1. Calculer le potentiel de l'électrode d'argent lorsque la précipitation de l'iodure d'argent est terminée.
- 3.2. Calculer le potentiel de l'électrode d'argent lorsque le chlorure d'argent commence à précipiter.
- 3.3. Montrer qu'alors il est possible de doser séparément les ions iodure et les ions chlorure par précipitation.

---

Exercice 12 (Bac 2003)

On s'intéresse à la solubilité du chromate d'argent,  $Ag_2CrO_4$ , dans divers milieux.

Données (à 25 °C)

Masse molaire du chromate d'argent : 331,8 g.mol<sup>-1</sup>

Produit de solubilité du chromate d'argent :  $K_S = 1,6 \cdot 10^{-12}$

Constante de dissociation du complexe  $[Ag(NH_3)_2]^+$  :  $K_D = 6,3 \cdot 10^{-8}$

1. Solubilité dans l'eau pure

Le chromate d'argent est un composé très peu soluble dans l'eau.

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction traduisant la mise en solution de ce composé.
- 1.2. Donner l'expression littérale du produit de solubilité  $K_S$ .
- 1.3. Calculer la solubilité  $s$  du chromate d'argent dans l'eau en g.L<sup>-1</sup>.

2. Solubilité dans une solution de nitrate d'argent

- 2.1. Montrer qualitativement comment doit évoluer la solubilité  $s'$  du chromate d'argent dans une solution de nitrate d'argent par rapport à sa solubilité  $s$  dans l'eau pure.
- 2.2. Calculer la nouvelle solubilité  $s'$  (en g.L<sup>-1</sup>) du chromate d'argent dans une solution de nitrate d'argent de concentration 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.

3. Dissolution du chromate d'argent

Une solution d'ammoniac peut dissoudre le chromate d'argent par formation de l'ion complexe  $[Ag(NH_3)_2]^+$ .

- 3.1. Donner le nom de l'ion complexe formé en nomenclature officielle.
- 3.2. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec le chromate d'argent.
- 3.3. Donner l'expression de la constante de dissociation  $K_D$  du complexe  $[Ag(NH_3)_2]^+$ .
- 3.4. On veut dissoudre 10,0 g de chromate d'argent dans 200 mL d'une solution S d'ammoniac.

Calculer la concentration **minimale** nécessaire de la solution S (on ne tiendra pas compte des propriétés basiques de  $NH_3$  et on considérera que la dissolution s'effectue sans variation de volume).

---

**Exercice 13 (bac 1997) :**

L'électrode au calomel (au chlorure de potassium à  $1,00 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) est constituée par:

- un fil de platine au contact d'une « bille » de mercure ;
  - cette « bille » de mercure est elle-même en contact avec une pâte de « calomel » ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) ;
  - le calomel est au contact d'une solution à  $1,00 \text{ mol.dm}^{-3}$  de chlorure de potassium.
1. Le calomel est peu soluble ; écrire l'équation de sa dissolution. Calculer sa solubilité dans l'eau pure et en déduire les concentrations des ions présents dans cette solution.
  2. On étudie maintenant la solubilité de ce composé dans la solution de chlorure de potassium molaire ( $1,00 \text{ mol.dm}^{-3}$ ).  
Calculer la solubilité  $s'$  du « calomel » dans une solution de chlorure de potassium molaire.
  3. Donner le couple rédox mis en jeu dans l'électrode au calomel.
  4. Exprimer la relation de Nernst relative à ce couple.
  5. Exprimer le potentiel de l'électrode au calomel (au chlorure de potassium à  $1,00 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) et donner sa valeur numérique.

**Données:**

Toutes les solutions sont prises à  $25^\circ\text{C}$  (298K).

Les concentrations sont exprimées en  $\text{mol.dm}^{-3}$ .

$K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}$  ;  $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) = 0,79\text{V}$  ;  $(RT/F) \ln x = 0,06 \lg x$

---

**Exercice 14 : (Bac 1994)**

Une solution S, de  $\text{pH} = 1$ , contient  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . On augmente progressivement le  $\text{pH}$  de S par addition d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (sans variation de volume).

1. Pour quelle valeur  $\text{pH}_1$ , l'hydroxyde de fer III commence-t-il à précipiter?
2. Pour quelle valeur  $\text{pH}_2$ , l'hydroxyde de fer II commence-t-il à précipiter?
3. On plonge dans la solution S une électrode de platine.  
Calculer son potentiel quand  $\text{pH} = \text{pH}_1$  ; quand  $\text{pH} = \text{pH}_2$  ; quand le  $\text{pH}$  vaut 9.

**Données:**  $K_S(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-38}$  ;  
 $K_S(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10^{-15}$  ;  
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$  ;  
on prendra :  $(RT/F) \ln x = 0,06 \log x$

---

**Exercice 15 ( Bac 2002)**

Données (à  $25^\circ\text{C}$ )

-Potentiel standard du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$  :  $E^\circ = 0,34 \text{ V}$

-Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

On se propose de déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et la constante de dissociation du complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Pour cela, on réalise la pile constituée des deux demi-piles suivantes :

-demi-pile n°1 : électrode de cuivre plongeant dans 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) légèrement acidifiée de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

-demi-pile n°2 : électrode au calomel saturé plongeant dans une solution de chlorure de potassium à  $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Faire un schéma de principe annoté de cette pile.
2. Calculer le potentiel de l'électrode de cuivre.
3. Sachant que le potentiel de l'électrode au calomel saturé est égal à  $0,25 \text{ V}$ , préciser les polarités de la pile et calculer la force électromotrice  $E$  de la pile.
4. On introduit de la soude dans la demi-pile n°1, sans variation notable de volume, jusqu'à obtenir un  $\text{pH} = 9,0$ . Il se forme un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre (II). La force électromotrice prend alors la valeur  $E' = 0,18 \text{ V}$ , l'électrode de cuivre constituant le pôle négatif de la pile.
  - 4.1. Déduire de  $E'$  le nouveau potentiel de l'électrode de cuivre.
  - 4.2. Déterminer la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres dans la solution de la demi-pile n°1.
  - 4.3. Écrire l'équation de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II) et donner l'expression littérale de son produit de solubilité  $K_S$ .
  - 4.4. Calculer  $K_S$ .
5. Dans  $100 \text{ mL}$  du mélange de la demi-pile n°1 initiale (électrode de cuivre plongeant dans  $100 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de cuivre (II) légèrement acidifiée de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ), on introduit maintenant  $100 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration  $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient une solution bleu sombre du complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . La mesure de la force électromotrice  $E''$  de la pile permet le calcul de la nouvelle concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres soit  $[\text{Cu}^{2+}] = 4,0 \times 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - 5.1. Écrire l'équation de formation de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  et donner l'expression littérale de sa constante de dissociation  $K_D$ .
  - 5.2. Calculer  $K_D$ . Justifier les éventuelles approximations.

---

### Exercice 16 (Bac 2004)

Données (à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Potentiels standard

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$   $E^\circ = + 0,34 \text{ V}$  ;  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $E^\circ = + 0,80 \text{ V}$  ;  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$   $E^\circ = 0,00 \text{ V}$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Constante d'acidité du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  :  $K_a = 5,5 \times 10^{-10}$

#### 1. Étude la demi-pile n° 1

On considère une solution aqueuse A de chlorure d'ammonium de concentration  $C_a = 4,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau.

1.2. Exprimer  $K$ , constante de cette réaction.

1.3. Calculer le  $\text{pH}$  de la solution A; les approximations faites seront justifiées.

On plonge dans la solution A une électrode de platine sur laquelle barbote du dihydrogène gazeux sous une pression de  $1,0 \text{ bar}$ . Le potentiel de cette électrode a pour valeur  $E_1$ .

1.4. Écrire la demi-équation électronique caractérisant cette électrode à dihydrogène.

1.5. Donner l'expression littérale du potentiel  $E_1$  en fonction du  $\text{pH}$ .

1.6. Calculer le potentiel  $E_1$  de la demi-pile n° 1.

#### 2. Étude de la demi-pile n° 2

On ajoute  $0,100 \text{ mol}$  de cyanure de potassium à  $100 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration molaire  $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , sans variation de volume. Il se forme le complexe  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

La demi-pile n° 2 est formée en plongeant une électrode d'argent dans cette solution. Le potentiel de la demi-pile n° 2 est noté  $E_2$ .

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction de formation du complexe  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .
- 2.2. Indiquer le nom de ce complexe.
- 2.3. Donner l'expression littérale de  $K_d$ , constante de dissociation de ce complexe.
- 2.4. Écrire la demi-équation électronique caractérisant la demi-pile n° 2.
- 2.5. Donner l'expression littérale du potentiel  $E_2$  de la demi-pile n° 2.

### 3. Étude de la pile

Les deux demi-piles précédentes sont reliées par un pont salin et constituent alors une pile dont on mesure la force électromotrice  $\Delta E = 0,22 \text{ V}$ , le pôle positif étant l'électrode de platine. On donne la valeur de  $E_1$  :  $E_1 = -0,29 \text{ V}$ .

- 3.1. Exprimer  $\Delta E$  en fonction de  $E_1$  et  $E_2$ .
- 3.2. Calculer  $E_2$ .
- 3.3. En déduire la valeur de la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  dans la demi-pile n° 2.
- 3.4. En déduire la concentration en ions  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , puis celle en ions  $\text{CN}^-$ .
- 3.5. Calculer la valeur de  $K_d$ , constante de dissociation du complexe.