

Exercices d'application : Tous

Culture en sciences physiques : Solubilité, précipitations compétitives, solubilité en fonction du pH

Corrigés en TD : Dosages de polyacides, solubilité, mélange de cations, solubilité en fonction du pH

## Dosages acidobasiques

### Exercice 1 : Dosages de polyacides

1. On donne ci-contre la courbe de dosage de 10 mL d'acide phosphorique (un polyacide) par une solution de soude de concentration  $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume de soude versé est noté  $V$ .

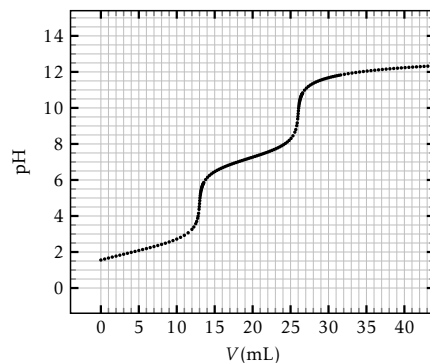
(a) Déterminer les deux volumes équivalents, notés  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$ , ainsi que les réactions de dosage pour  $V \in [0; V_{eq1}]$  et  $V \in [V_{eq1}; V_{eq2}]$ . Comparer  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$  et commenter.

(b) En déduire la valeur de la concentration de la solution d'acide phosphorique.

(c) Déterminer la valeur du  $pK_a$  correspondant à la deuxième acidité, notée  $pK_{a2}$ . Que peut-on dire de celui correspondant à la première acidité?

(d) Décrire les solutions équivalentes pour  $V = V_{eq1}$  et  $V = V_{eq2}$ . Vérifier que la valeur du pH à  $V = V_{eq1}$  est compatible avec la valeur de  $pK_{a2}$  si  $pK_{a1} = 2,12$ .

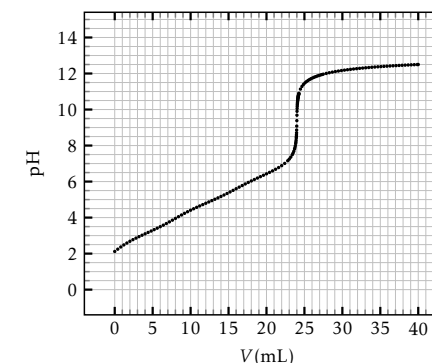
(e) L'acide phosphorique est en fait un triacide dont le troisième  $pK_a$  est  $pK_{a3} = 12,67$ . Justifier qu'on n'observe pas de troisième équivalence et vérifier que la valeur du pH à  $V = V_{eq2}$  est compatible avec les valeurs de  $pK_{a2}$  et  $pK_{a3}$ .



2. On donne ci-contre la courbe de dosage de 10 mL d'acide citrique (un triacide) par la même solution de soude. Ses  $pK_a$  successifs sont  $pK_{a1} = 3,13$ ;  $pK_{a2} = 4,76$ ;  $pK_{a3} = 6,40$ .

(a) Justifier l'allure de la courbe de dosage, en particulier le fait qu'on n'observe qu'une seule équivalence, dont on note  $V_{eq}$  le volume.

(b) Déterminer la réaction de dosage pour  $V \in [0; V_{eq}]$  et en déduire la concentration de la solution d'acide.



## Précipitation et solubilité

### Exercice 2 : Solubilité

1. Sachant que l'on peut dissoudre 5,43 mg de chromate d'argent dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau, calculer le produit de solubilité du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

2. Calculer la solubilité dans l'eau pure, en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  du chlorure de plomb  $\text{PbCl}_2$  connaissant  $pK_s = 4,8$ .

3. Calculer la masse d'orthophosphate de calcium de formule  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  que l'on peut dissoudre dans 50 L d'eau sachant que  $pK_s = 26$ .

On donne les masses molaires :  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{P}) = 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 3 : Diagramme d'existence de précipités

En présence d'ions iodure  $\text{I}^-$ , les ions plomb  $\text{Pb}^{2+}$  donnent un précipité jaune, et les ions mercure (II)  $\text{Hg}^{2+}$  un précipité rouge-orangé. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions mercure (II) dans un tube à essai contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

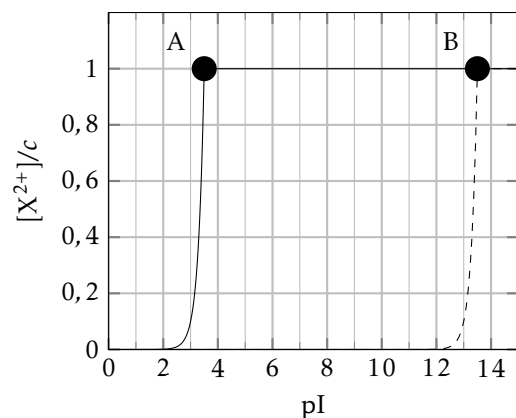
1. Que peut-on conclure de cette observation?

2. La figure ci-dessous correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ , toutes deux à  $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de  $pI = -\log[\text{I}^-]/c_0$ .

(a) Que représentent les deux points anguleux? À partir de la réponse à la première question, identifier les deux courbes tracées.

(b) Déterminer les produits de solubilité de  $\text{PbI}_2$  et  $\text{HgI}_2$ .

(c) Déterminer la constante de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute des ions mercure (II) à un précipité d'iodure de plomb.



#### Exercice 4 : Précipitations compétitives

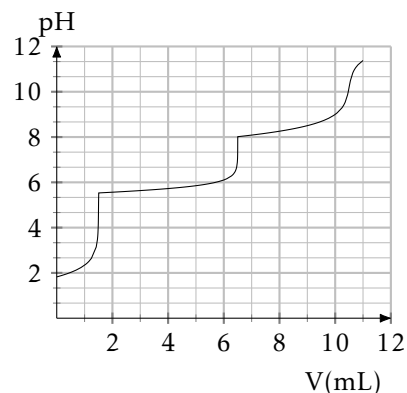
À un volume  $V_0 = 10$  mL d'une solution de sulfate de sodium telle que  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute un volume  $V_1 = 20,0$  mL d'une solution de chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ) et un volume  $V_2 = 20,0$  mL d'une solution de chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ), toutes deux à  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Observe-t-on la formation de précipités? Le(s)quel(s)? Déterminer la composition du mélange à l'équilibre. On donne  $\text{p}K_s(\text{MgSO}_4) = 2,3$  et  $\text{p}K_s(\text{BaSO}_4) = 9,9$ .

#### Exercice 5 : Dosage d'un mélange de cations en milieu acide

Le graphe ci-contre représente le dosage de  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution, mélange d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) de concentration  $C_1$ , de nitrate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+}\text{NO}_3^-$ ) de concentration  $C_2$  et de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$ ) de concentration  $C_3$  par de la soude à  $C_s = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Un test préliminaire, effectué en tube à essai sur la solution, montre que, lors de l'ajout de la soude, le premier précipité qui se forme a une couleur bleue (caractéristique du précipité d'hydroxyde de cuivre (II)) le second étant brun (couleur du précipité d'hydroxyde d'argent).



1. Identifier les diverses parties du graphe et en déduire les concentrations  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ .
2. À l'aide de points bien choisis sur le graphe, déterminer le produit de solubilité des hydroxydes de cuivre et d'argent.

3. Dans 10,0 mL, de solution de nitrate de cuivre à  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on introduit, sans variation de volume,  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'hydroxyde d'argent et on agite. Déterminer la composition finale du système ainsi que son pH.

#### Exercice 6 : Solubilité en fonction du pH

On étudie dans cette exercice l'influence du pH sur la solubilité d'un solide ionique peu soluble.

1. On considère une solution de concentration  $c$  du diacide  $\text{AH}_2$ . Exprimer la proportion de chacune des espèces  $\text{AH}_2$ ,  $\text{AH}^-$  et  $\text{A}^{2-}$  en fonction du pH et des  $\text{p}K_a$  (diagramme de distribution).
2. En utilisant le résultat précédent, tracer le diagramme donnant  $-\log(s/C^\circ)$  (où  $s$  est la solubilité) en fonction du pH pour le sulfure d'argent  $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$  ( $\text{p}K_s = 50,0$ ) et le sulfure de Nickel  $\text{NiS}_{(s)}$  ( $\text{p}K_s = 20,0$ ). On donne pour  $\text{H}_2\text{S}$ :  $\text{p}K_{a1} = 7,0$  et  $\text{p}K_{a2} = 13,0$ . On simplifiera les expressions obtenues de  $-\log(s/C^\circ)$  dans différents domaines de pH.