

TD Solutions aqueuses 03 : Précipitation et complexation

Exercice 1 – Formation de l'hydroxyde ferreux

Les ions fer (II) Fe^{2+} réagissent avec les ions hydroxyde pour former l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$. On donne $\text{p}K_s = 15$. Pour une solution telle que $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, déterminez les domaines de prédominance de l'ion et du précipité en fonction du pH.

Exercice 2 – Hydroxyde métallique amphotère

On considère une solution initialement très acide contenant des ions Al^{3+} , de concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute sans variation de volume notable des ions hydroxyde à la solution.

1. On observe tout d'abord l'apparition d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ de $\text{p}K_s = 32$. Écrivez l'équation bilan de formation du précipité et déterminez son pH d'apparition.
2. On continue à ajouter des ions hydroxyde ; à partir d'un certain pH, le précipité se redissout totalement selon la réaction : $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + \text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$. La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K = 10$. Déterminez le pH pour lequel le dernier grain de solide disparaît. Pour cela, vous pourrez préalablement déterminer sous quelle forme se trouve la quasi totalité des ions aluminium initialement présents en solution.
3. Tracez en fonction du pH les domaines de prédominance / existence des espèces Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Exercice 3 – Précipitation du chromate de plomb

Le jaune de chrome est obtenu par l'action de l'ion chromate CrO_4^{2-} sur un sel de plomb (II) Pb^{2+} . Par précipitation dans l'eau, on obtient le chromate de plomb (II) $\text{PbCrO}_{4(s)}$. L'ion chromate a un caractère basique dans le couple acido-basique $\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$. À $T = 298 \text{ K}$, on dispose des données suivantes : $\text{PbCrO}_{4(s)}$: $\text{p}K_{s1} = 13$; $\text{MnS}_{(s)}$: $\text{p}K_{s2} = 9,6$; $\text{PbS}_{(s)}$: $\text{p}K_{s3} = 27,8$; $\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$: $K_A = 10^{-6,4}$; $M_{\text{Pb}} = 207 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. À quel pH faut-il opérer pour que l'ion chromate CrO_4^{2-} soit la forme prépondérante ?
2. Après précipitation et filtration, $\text{PbCrO}_{4(s)}$ est lavé. Quelle est la teneur en plomb (II) de cette eau de lavage, de $\text{pH} = 7$? Cette eau dépasse-t-elle la norme légale de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ en plomb ?
3. Dans les ouvrages de peinture, on déconseille de mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose qui donne une couleur chair (très utile pour les visages). Pourquoi ?

Exercice 4 – Redissolution de précipité

Le cadmium Cd sous forme d'ions cadmium (II) peut réagir de plusieurs manières avec différents composés. Avec les ions hydroxyde HO^- , il forme un précipité d'hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$ tel que $\text{p}K_s = 14,0$. Avec l'ammoniac NH_3 , il forme le complexe $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, soluble en solution, de réaction de formation $\text{Cd}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ de constante d'équilibre β_4 telle que $\log(\beta_4) = 7,0$.

1. Quelle quantité d'ammoniac faut-il rajouter à 1,0 L de solution contenant 0,010 mol d'hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$ pour obtenir une solution limpide ?
2. Quel est alors le pH de la solution obtenue ?

Exercice 5 – Précipitation sélective de sulfures

Une solution aqueuse acide contient des ions Ni^{2+} à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions Zn^{2+} à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On fait barboter du sulfure d'hydrogène dans cette solution de telle sorte que $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, et on fait varier le pH dans dilution $[\text{H}_2\text{S}]$ restant constant. On dispose des données suivantes : les constantes d'acidité successives pour H_2S $\text{p}K_{A1} = 7,0$ et $\text{p}K_{A2} = 13,0$ et les $\text{p}K_s$ des solides NiS $\text{p}K_{s1} = 22,8$ et ZnS $\text{p}K_{s2} = 21,0$.

1. Quel est le sulfure qui précipite le premier lorsque l'on élève le pH ?
2. Calculez les valeurs du pH pour lesquelles chacun de ces deux sulfures commence à précipiter.
3. Calculez le pH pour lequel 99 % du premier précipité est formé. Le second sulfure a-t-il, à ce pH, commencé à précipiter ?
4. Entre quelles limites doit-on maintenir le pH de la solution pour précipiter au moins 99 % de l'un des deux sulfures sans que le second ne précipite ? Quel peut être l'intérêt d'une telle manipulation ?

Exercice 6 – Domaines de prédominance

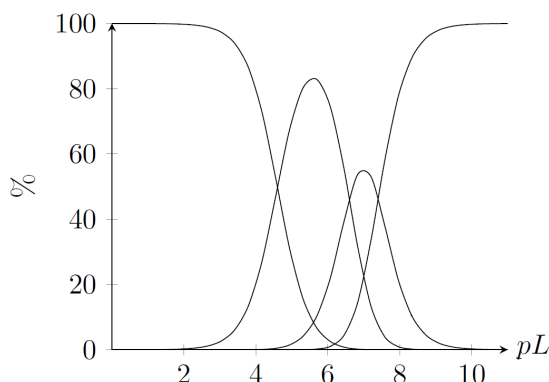
L'ion Cu^{2+} forme différents complexes avec l'ion tartrate T^{2-} , notés $\text{CuT}_n^{2(n-1)-}$. Les constantes de formation des différents complexes valent successivement :

n	1	2	3	4
$\log(\beta_n)$	3,2	5,1	4,8	6,5

- Déterminez les constantes de formation et de dissociation successives.
- Tracez le diagramme de prédominance de l'ensemble des espèces en fonction de $\text{pT} = -\log([\text{T}^{2-}])$.
- Que constate-t-on pour le complexe CuT_3^{4-} ?
- Tracez le diagramme de prédominance en ne prenant pas en compte CuT_3^{4-} et en considérant la frontière entre CuT_2^{2-} et CuT_4^{6-} .

Exercice 7 – Complexes de l'ion nickel Ni^{2+}

Les ions nickel (II) peuvent se complexer avec le ligand éthylènediamide noté L pour la suite. Le diagramme de distribution est fourni ci-dessous.



- Associez à chaque courbe une forme du nickel de Ni^{2+} à $\text{Ni}(\text{L})_3^{2+}$.
- Déduisez du graphique les constantes de formation successives puis globales des différents complexes.
- Tracez le diagramme de prédominance.

Corrigés

Exercice 1

Frontière à $\text{pH} = 7,0$

Exercice 2

- $\text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$
 $\text{pH} = 4,0$
- Juste avant la disparition du dernier grain, on trouve tout Al sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. $\text{pH} = 11$

Exercice 3

- $\text{pH} > \text{pK}_A + 1 = 7,4$
- $s = 3,54 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} = 73 \mu\text{g.L}^{-1}$
- Formation de sulfure de plomb noir $\text{PbS}(\text{s})$ de constante de formation $10^{5,2}$.

Exercice 4

- $n_1 = 2,55 \text{ mol}$
- $\text{pH} = 12,3$

Exercice 5

- $\text{NiS}(\text{s})$ précipite en premier.
- $\text{pH} = 0,1$ pour NiS et $\text{pH} = 1,5$ pour ZnS.
- $\text{pH} = 1,1$. Pas de précipitation du second.
- $1,1 < \text{pH} < 1,5$. Séparation des minerais ZnS encore en solution et NiS précipité par filtration.

Exercice 6

- $\text{pK}_{\text{di}} = \log(K_{\text{fi}})$. $\log(K_{\text{f1}}) = 3,2$; $\log(K_{\text{f2}}) = 1,9$; $\log(K_{\text{f3}}) = -0,3$; $\log(K_{\text{f4}}) = 1,7$.
-
- CuT_3^{4-} instable.
- Frontière $\text{pT} = 0,7$

Exercice 7

- De gauche à droite : $\text{Ni}(\text{L})_3^{2+}$, $\text{Ni}(\text{L})_2^{2+}$, NiL^{2+} , Ni^{2+}
- $\log(\beta_1) = \log(K_{\text{f1}}) = 7,4$; $\log(\beta_2) = \log(K_{\text{f1}}) + \log(K_{\text{f2}}) = 14,0$; $\log(\beta_3) = \log(K_{\text{f1}}) + \log(K_{\text{f2}}) + \log(K_{\text{f3}}) = 18,6$
- Frontières 4,6 puis 6,6 et 7,4