



TD CH8 – ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION

D.Malka – MPSI 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry

CH1 – Solubilité du fluorure de calcium

On s'intéresse à la solubilité du fluorure de calcium CaF_2 .

Données : $K_s(CaF_2) = 4,0 \times 10^{-11}$, $pK_a(HF^-/F^-) = 3,2$.

1. Déterminer sa solubilité dans l'eau pur sans tenir compte du caractère basique des ions fluorure F^- .
2. En tenant compte du caractère basique des ions F^- , exprimer la solubilité s du fluorure de calcium en fonction de $[F^-]$ et $[HF]$. En déduire la solubilité à $pH = 2$.

CH2 – Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre

On réalise le titrage pH-métrique de $V_0 = 10,0\text{ mL}$ d'une solution d'acide nitrique, acide fort (H_3O^+ , NO_3^-) et de nitrate de cuivre(II) (Cu^{2+} , $2NO_3^-$) par de la soude à la concentration $c = 0,10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe de titrage est représentée fig.1.

Données :

- produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- les ions cuivres peuvent précipiter avec les ions hydroxyde HO^- pour donner de l'hydroxyde de cuivre(II) $Cu(OH)_2(s)$.

1. En analysant la solution, écrire les équations-bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage. Dans un premier temps, on les suppose toutes les deux quasi-totales.
2. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions ? Justifier graphiquement.
3. Déterminer la concentration c_1 de la solution initiale en acide nitrique et la concentration c_2 de la solution initiale en ions cuivre(II).

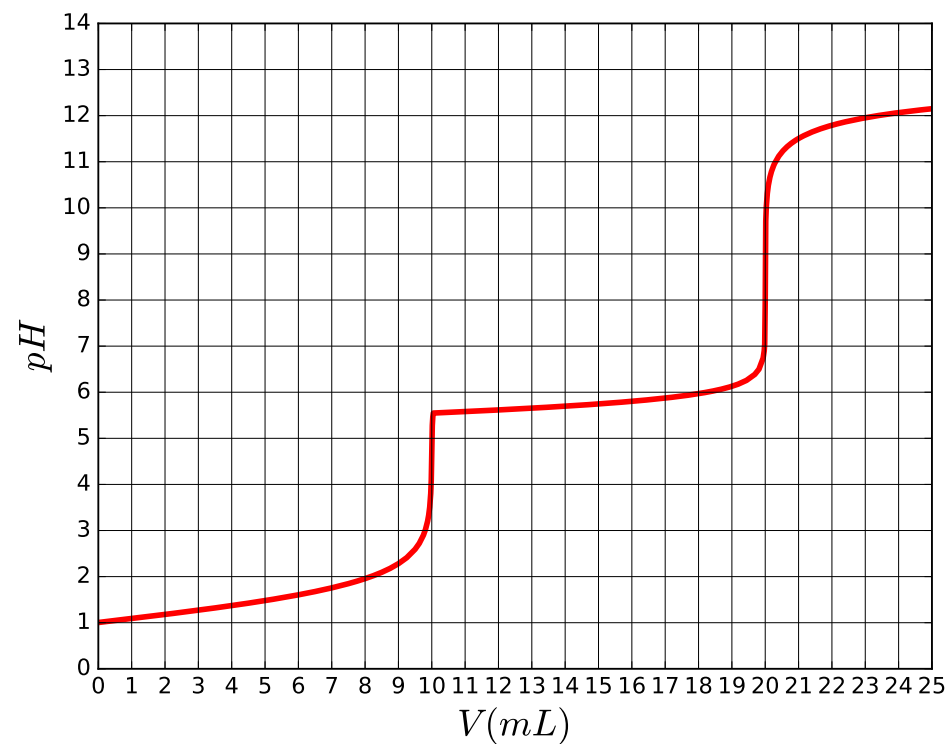


FIGURE 1 – Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre(II)

- Retrouver par le choix d'un point judicieux sur la courbe de titrage, la valeur du produit de solubilité de $Cu(OH)_2(s)$.
- Montrer alors que les deux réactions de titrage étaient bien quasi-totales.

CH3 – Précipitation sélective des ions manganèse

Données : $pK_s(Mn(OH)_2) = 12,7$, $pK'_s(Mn(OH)_3) = 35,7$.

- Déterminer la concentration en ion HO^- à partir de laquelle précipitent en $Mn(OH)_2$ les ions Mn^{2+} d'une solution d'ions Mn^{2+} à la concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire le pH de précipitation de $Mn(OH)_2$ puis représenter le diagramme de prédominance/existence du couple $Mn(OH)_2/Mn^{2+}$ en fonction du pH .
- Déterminer la concentration en ion HO^- à partir de laquelle précipitent en $Mn(OH)_3$ les ions Mn^{3+} d'une solution d'ions Mn^{3+} à la concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire le pH de précipitation de $Mn(OH)_3$ puis représenter le diagramme de prédominance/existence du couple $Mn(OH)_3/Mn^{3+}$ en fonction du pH .
- On dispose d'une solution contenant les ions Mn^{3+} et Mn^{2+} à la même concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter 99,99 % des ions Mn^{3+} sans précipiter Mn^{2+} ?

CH4 – Déphosphatation des eaux environnementales

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient différents procédés sont mis en oeuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de *struvite* de formule $MgPO_4NH_4(s)$. L'équation bilan de la réaction de précipitation est :



Données :

- Toutes les équations bilans seront écrites en respectant les règles de l'IUPAC : les coefficients stoechiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
- Masse molaire atomique des éléments exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $H : 1,008$; $O : 16,000$; $C : 12,011$; $N : 14,007$; $Mg : 24,305$; $Cl : 35,453$.
- La température est égale à 25°C . Toutes les constantes d'équilibres sont données à 25°C .

- L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- Constantes d'acidité : $H_3PO_4/H_2PO_4^- : pK_{a1} = 2,1$; $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-} : pK_{a2} = 7,2$; $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} : pK_{a3} = 12,4$; $NH_4^+/NH_3 : pK_{a4} = 9,25$.
- Produit de solubilité de la struvite : $pK_{s1} = 11$.
- La variation de volume liée à l'ajout de chlorure de magnésium est négligeable.

- Écrire l'expression du produit de solubilité de la struvite (loi d'action de masse).
- Représenter le domaine de prédominance des diverses formes du phosphore (H_3PO_4 ; $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} ; PO_4^{3-}) en phase aqueuse en fonction du pH .
- Représenter le domaine de prédominance des deux formes de l'azote (NH_3 et NH_4^+) en phase aqueuse en fonction du pH .
- Un effluent aqueux contient $C_P = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de phosphore et $C_N = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'azote ammoniacal. Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,5.
 - Justifier l'approximation $C_P \approx [HPO_4^{2-}]$. En déduire le concentration molaire en PO_4^{3-} de l'effluent.
 - Justifier que $[NH_4^+] \approx \frac{C_N}{2}$.
- On introduit du chlorure de magnésium $MgCl_2$, sel totalement soluble dans les conditions utilisées, afin d'entraîner la précipitation du phosphate PO_4^{3-} en struvite. Quelle masse minimale m_{min} , exprimée en kg, de chlorure de magnésium doit-on introduire dans 5 m^3 d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite ?