



## TD CH8 – ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION

D.Malka – MPSI 2018-2019 – Lycée Jeanne d'Albret

### 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  $s_0$  dans l'eau pur sans tenir compte du caractère basique des ions fluorure  $F^-$ .
2. A présent, on prend en compte le caractère basique des ions  $F^-$ .
  - 2.1 Relier alors les concentrations en  $HF$ ,  $F^-$  et  $H_3O^+$ .
  - 2.2 Exprimer la solubilité  $s$  du fluorure de calcium en fonction de  $[F^-]$  et  $[HF]$ .
  - 2.3 En déduire l'expression de  $[F^-]$  puis celle de la solubilité  $s$  en fonction du  $pH$ .
  - 2.4 Calculer la solubilité du fluorure de calcium à  $pH = 2$ .

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

On réalise le titrage pH-métrique de  $V_0 = 10,0$  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  $c = 0,10$  mol  $\cdot$  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.

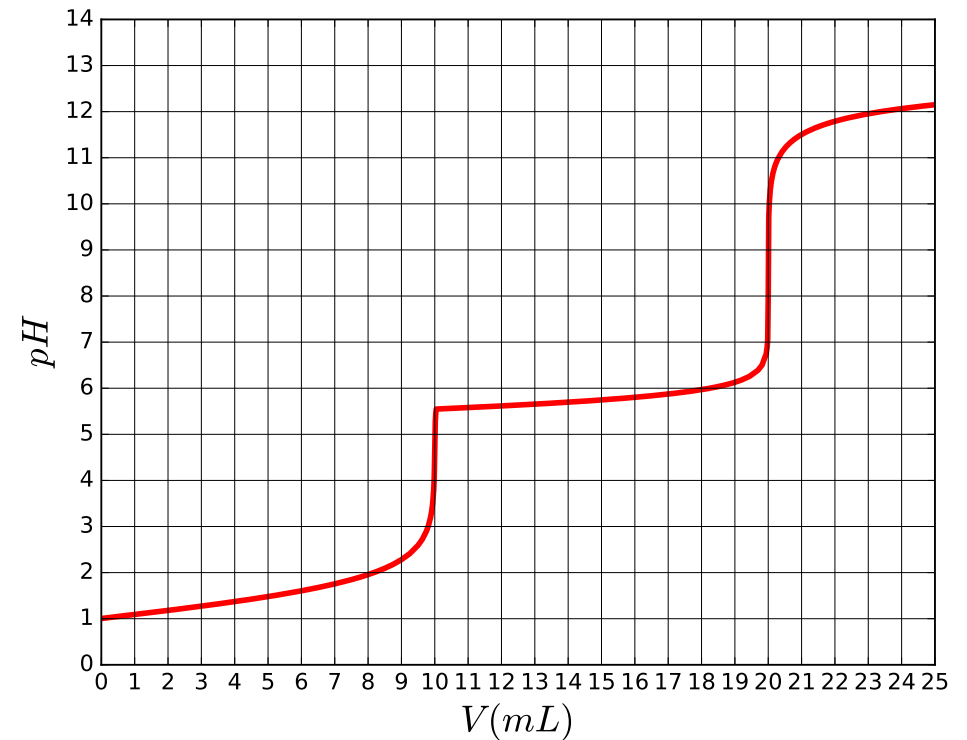


FIGURE 1 – Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre(II)

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

### CH3 – Précipitation sélective des ions manganèse

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

1. 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  $pH$ .
2. 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  $pH$ .
3. 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  $25^\circ\text{C}$ . Toutes les constantes d'équilibres sont données à  $25^\circ\text{C}$ .
- 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.

1. Écrire l'expression du produit de solubilité de la struvite (loi d'action de masse).
2. 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  $pH$ .
3. Représenter le domaine de prédominance des deux formes de l'azote ( $NH_3$  et  $NH_4^+$ ) en phase aqueuse en fonction du  $pH$ .
4. 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.
  - 4.1 Justifier l'approximation  $C_P \approx [HPO_4^{2-}]$ . En déduire le concentration molaire en  $PO_4^{3-}$  de l'effluent.
  - 4.2 Justifier que  $[NH_4^+] \approx \frac{C_N}{2}$ .
5. 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  $5 \text{ m}^3$  d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite ?