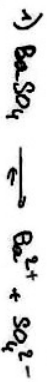


Exo: Réactions de précipitation

(1)

Exo. 101

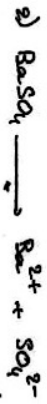


t_0	m	0	0
t	$m-x$	x	x

Pour 1 L de solution
 $S = \frac{x}{V}$

$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S = x/V$

Pour saturation, $K_0 = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \Rightarrow S = \sqrt{K_0}$ AN: $S = 1,12 \cdot 10^{-5} M$



t_0	m	0	CV
t	$m-y$	y	$y + CV$

$[Ba^{2+}] = \frac{y}{V} = S$ et $[SO_4^{2-}] = C + S$

$K_0 = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \Rightarrow K_0 = S(C + S)$

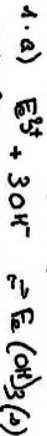
Hypothèse: $S \ll C$. Alors

$S = \frac{K_0}{C}$ AN: $\frac{S}{C} = 10^{-2,9}$
 $= 1,26 \cdot 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$

2. Hypothèse sur bien vérifiée.

La solubilité est moindre dans une solution contenant initialement l'un ou l'autre des ions du couple conjugué.

Exercice des hydroxydes de Fe



La limite d'existence du précipité: $[Fe^{3+}]_{lim} \cdot d_{lim}^3 = K_0$

Pour $[Fe^{3+}] = C = 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$, il vient $d_{lim} = (\frac{K_0}{C})^{1/3} \Rightarrow pH_{lim} = 9,3$

Si $d_{lim} < (\frac{K_0}{C})^{1/3}$, le précipité n'existe pas.

$\Rightarrow pH < pH_{lim}$

1. b) Diagramme d'existence de $Fe(OH)_3$

Fe^{3+}	$3 Fe(OH)_3$
pH	$\rightarrow pH$

1. c) Pour $pH > pH_{lim}$, le précipité existe. Alors à l'équilibre

$[Fe^{3+}]_{lim} \cdot d_{lim}^3 = K_0 \Rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{K_0}{d_{lim}^3}$

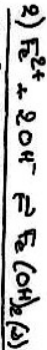
$\Rightarrow [Fe^{3+}] = 10^{3pK_0 - 3pH}$

AN: $pH = 2,8 \Rightarrow [Fe^{3+}] = 4,0 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

$pH = 3,3 \Rightarrow [Fe^{3+}] = 1,3 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

$pH = 3,8 \Rightarrow [Fe^{3+}] = 4,0 \cdot 10^{-7} mol \cdot L^{-1}$

1. d) $\log [Fe^{3+}] = 3pK_0 - 3pH = 5 - 3pH$



2. g) La limite d'existence du précipité: $[Fe^{2+}]_{lim} \cdot d_{lim}^2 = K_0$

$\Rightarrow d_{lim} = (\frac{K_0}{C})^{1/2} \Rightarrow pH_{lim} = 7,5$

Le précipité existe pour $pH > pH_{lim}$.

2. b) Diagramme d'existence de $Fe(OH)_2$

Fe^{2+}	$2 Fe(OH)_2$
pH	$\rightarrow pH$

2. c) En présence de $Fe(OH)_2$, on a: $[Fe^{2+}]_{lim} \cdot d_{lim}^2 = K_0$

$\Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{K_0}{d_{lim}^2} \Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{K_0}{P^2}$

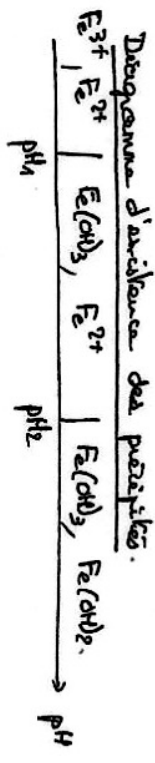
$\Rightarrow \log [Fe^{2+}] = 2pK_0 - 2pH = -13 - 2pH$

(2)

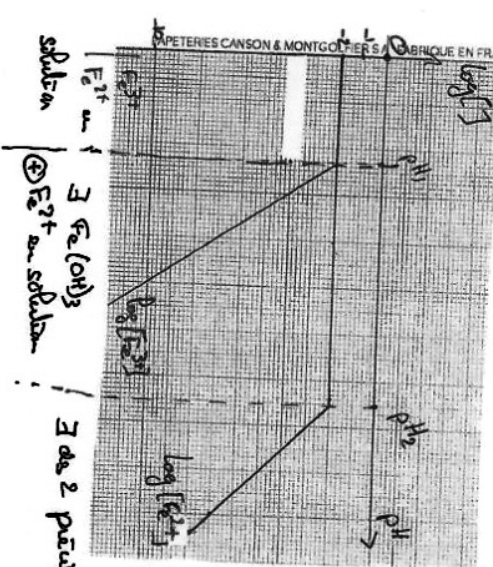
2) Pour $\text{pH} < \text{pH}_1$, la zone Fe^{2+} et Fe^{3+} sont en solution: (3)

3a) $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = C = 10^{-2} \text{ mol/L}$
 Pour $\text{pH}_1 \leq \text{pH} < \text{pH}_2$ seul $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite.
 On a $\begin{cases} \log [\text{Fe}^{3+}] = 3 \text{pKa} - \text{pKa}_1 - 3 \text{pH} \\ \log [\text{Fe}^{3+}] = \log C = -2 \end{cases}$

Pour $\text{pH} \geq \text{pH}_2$ les 2 précipités existent.
 On a $\begin{cases} \log [\text{Fe}^{3+}] = 5 - 3 \text{pH} \\ \log [\text{Fe}^{2+}] = 13 - 2 \text{pH} \end{cases}$



3.b) On peut aussi représenter le log de la concentration en Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction du pH.



On voit que pour $\text{pH} \in [\text{pH}_1; \text{pH}_2]$, $\log [\text{Fe}^{3+}] > \log [\text{Fe}^{2+}]$
 $\hookrightarrow \text{Fe}^{3+}$ est prédominant.
 Idem si $\text{pH} \geq \text{pH}_2$.
 (Fe^{3+} ultra majoritaire).

[Q3] 1) HgI_2 est plus soluble que PbI_2 . (4)
 2-a) la courbe ③ correspond aux Hg^{2+} , la ① aux Pb^{2+} .
 2-b) les points anguleux indiquent les précipitations des précipités: HgI_2 en B, PbI_2 en A.

En B, on se place à la limite. $S \approx 0,1 \text{ mol/L}$.

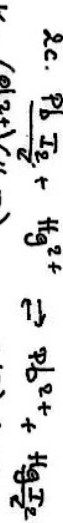
$\Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$. On lit $\text{pI} = 13,5 \Rightarrow [\text{I}^-] = 10^{-13,5} \text{ mol/L}$.

Donc $[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = K_{\text{sp}} = 10^{-28} \Rightarrow \boxed{\text{pK}_{\text{sp}} = 28}$

En A. De même $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol/L}$.

On lit $\text{pI} = 3,5 \Rightarrow [\text{I}^-] = 10^{-3,5} \text{ mol/L}$.

et $K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 \Rightarrow K_{\text{sp}} = 10^{-8} \Rightarrow \boxed{\text{pK}_{\text{sp}} = 8}$

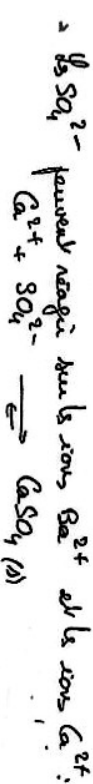
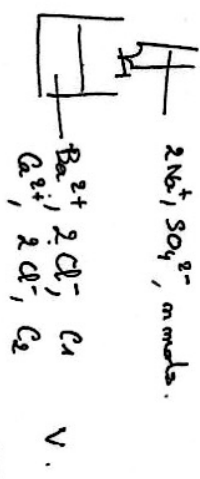


$K = \frac{(\text{Pb}^{2+})(\text{HgI}_2)}{(\text{PbI}_2)(\text{Hg}^{2+})} = \frac{(\text{Pb}^{2+})(\text{I}^-)^2}{(\text{PbI}_2)} \cdot \frac{(\text{HgI}_2)}{(\text{Hg}^{2+})(\text{I}^-)^2}$

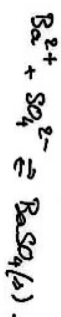
On obtient $K = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{sp}}}$. AN: $K = 10^{20}$

Rem: $\text{pKa} < \text{pKb}$: On peut comparer le pKa car les 2 précipités ont des formules analogues.
 On a bien $\text{HgI}_2 \oplus$ stable que PbI_2 .

[Q4]



Il peut aussi réagir avec Ba^{2+} :



• Examinons la condition d'existence de ces précipités:

$$\rightarrow \text{pour } \text{BaSO}_4(s): [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > K_1$$

$$\Rightarrow \frac{m_1}{V} \cdot C_1 > K_1 \Leftrightarrow m_1 > \frac{K_1 V}{C_1} \quad m_{\text{max}} = \frac{K_1 V}{C_1} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

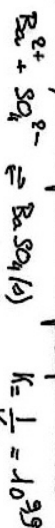
$$\rightarrow \text{pour } \text{CaSO}_4(s): [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > K_2$$

$$\Rightarrow m_2 > \frac{K_2 V}{C_2} \quad m_{\text{max}} = \frac{K_2 V}{C_2} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Il faut moins de SO_4^{2-} pour que $\text{BaSO}_4(s)$ se forme que pour $\text{CaSO}_4(s)$: C'est $\text{BaSO}_4(s)$ qui se forme en premier.

Il faut $m_{\text{max}} = \frac{K_1 V}{C_1} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de Na_2SO_4 pour que $\text{BaSO}_4(s)$ se forme.

Pour $m_1 > m_{\text{max}}$, il se produit la précipitation de $\text{BaSO}_4(s)$



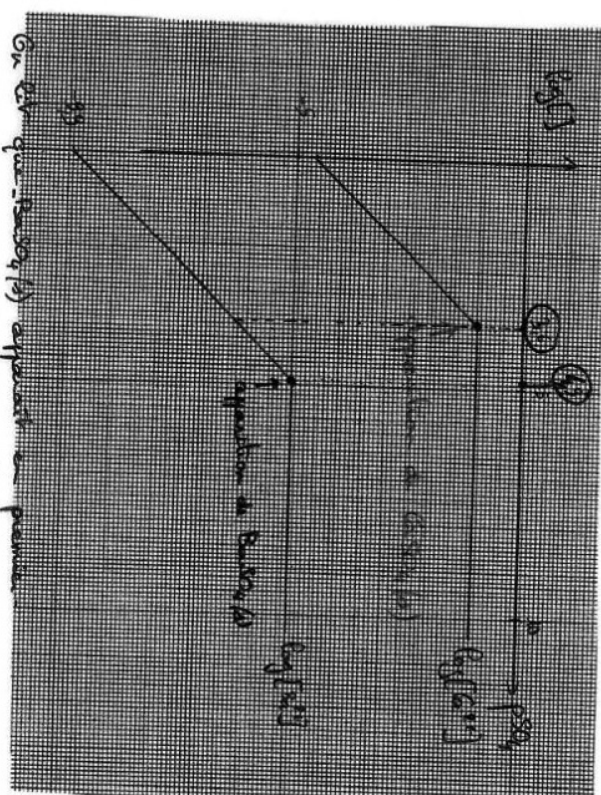
Réaction quantitative, qui consume les SO_4^{2-} : Il va falloir attendre la fin de cette précipitation pour que les SO_4^{2-} progressivement versés se retrouvent en ions SO_4^{2-} assez suffisants pour que le 2nd précipité puisse se former.

Rem En parallèlement, trace un diagramme montrant $\log [\text{Ca}^{2+}]$ et $\log [\text{SO}_4^{2-}]$ en fonction de $p\text{SO}_4$ — ce n'est pas indispensable, mais cela aide à comprendre et à formuler les bonnes hypothèses.

(5)

En présence du précipité: $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_1}{[\text{SO}_4^{2-}]} \Rightarrow \log [\text{Ba}^{2+}] = p\text{SO}_4 - pK_1 = p\text{SO}_4 - 9,9$
 Dans les cas, $[\text{Ba}^{2+}] \leq C_1 \Rightarrow \log [\text{Ba}^{2+}] \leq -5$
 En présence de précipité, $\log [\text{Ca}^{2+}] = p\text{SO}_4 - pK_2 = p\text{SO}_4 - 4,6$
 De toute manière, $[\text{Ca}^{2+}] \leq C_2 \Rightarrow \log [\text{Ca}^{2+}] \leq -1$.

(6)



- quand $\text{CaSO}_4(s)$ se forme, la quantité de Ba^{2+} devient négligeable, les Ba^{2+} ont tous précipité sous la forme $\text{BaSO}_4(s)$.

• À la limite d'existence de $\text{CaSO}_4(s)$: $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_2$
 $\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_2}{C_2}$

Soit la concentration de SO_4^{2-} :
 qte initiale introduite (m) = qte ayant précipité ($C_1 V$) + qte encore en solution ($[\text{SO}_4^{2-}] V$)