

Chapitre 7

RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION

Exercice 1 : Solubilité du sulfate de baryum (*)

Calculer la solubilité du sulfate de baryum $\text{BaSO}_4(s)$ dans l'eau, puis dans une solution décimolaire d'acide sulfurique H_2SO_4 , considéré comme un diacide fort. Conclure.

On donne $\text{pK}_s(\text{BaSO}_4) = 9,9$.

Exercice 2 : Les hydroxydes de fer (*)

1. L'hydroxyde de fer III

Donnée : $\text{pK}_{s1} = 37$

- Quelle est la valeur du pH, notée pH_1 , de début de précipitation de l'hydroxyde de fer III $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ à partir d'une solution à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Fe^{3+} ?
- Donner le diagramme d'existence du précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$.
- Quelles sont les valeurs de la concentration en ions Fe^{3+} en équilibre avec le solide pour des valeurs de pH égales : à: $\text{pH}_1 + 0,5$; $\text{pH}_1 + 1$; $\text{pH}_1 + 1,5$?
- Quelle est la relation affine existante entre le pH de la solution et le logarithme de la concentration en ions Fe^{3+} en présence de $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$?

2) L'hydroxyde de fer II

Donnée: $\text{pK}_{s2} = 15$.

- Quelle est la valeur du pH, notée pH_2 , de début de précipitation de l'hydroxyde de fer II $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$ à partir d'une solution à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Fe^{2+} ?
- Donner le diagramme d'existence du précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$.
- Quelle est la relation affine existante entre le pH de la solution et le logarithme de la concentration en ions Fe^{2+} en présence de $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$?

3) Domaine d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$

- Donner sur un même diagramme les domaines d'existence des deux précipités pour une concentration initiale de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Fe^{3+} et en ions Fe^{2+} .
- Indiquer sur un diagramme avec pH en abscisse et le logarithme des concentrations en ions en ordonnée, les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ainsi que les domaines d'existence des solides $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$.

Exercice 3 : Diagrammes d'existence de précipités (*)

En présence d'ions iodures, les ions plomb Pb^{2+} donnent un précipité jaune et les ions mercure Hg^{2+} , un précipité rouge -orangé.

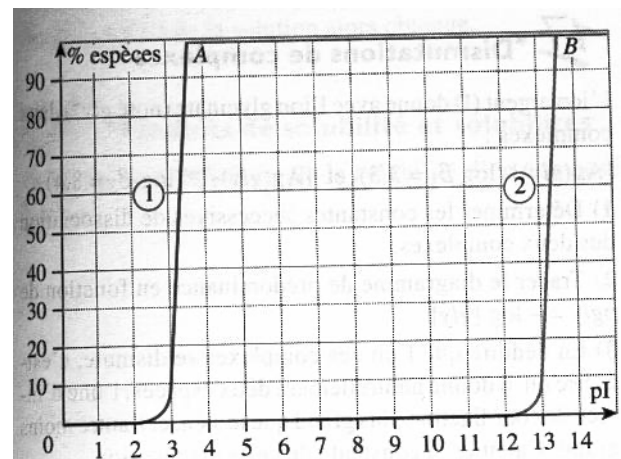
1) Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions Hg^{2+} dans un tube à essais contenant un précipité d'iodure de plomb $\text{PbI}_2(s)$, le précipité devient rouge- orangé dès les premières gouttes.

Que peut- on conclure de cette observation ?

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

a) Identifier les deux courbes tracées.

b) Que représentent les deux points anguleux ? En déduire les produits de solubilité de $\text{PbI}_2(s)$ et $\text{HgI}_2(s)$.



c) Déterminer la constante de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute des ions mercure (II) à un précipité de diiodure de Plomb $\text{PbI}_{2(s)}$.

Exercice 4 : Précipitations compétitives de sulfate de baryum et de sulfate de calcium ()**

On ajoute progressivement une solution concentrée (on négligera tout facteur de dilution) de sulfate de sodium (2Na^+ , SO_4^{2-}) à 10 mL d'une solution contenant du chlorure de baryum (Ba^{2+} , 2Cl^-) de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, et du chlorure de calcium (Ca^{2+} , 2Cl^-) de concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L.

Pour quelles quantités de sulfate de sodium versé observe-t-on la formation des précipités de sulfate de baryum $\text{BaSO}_{4(s)}$ et de sulfate de calcium $\text{CaSO}_{4(s)}$?

On donne $\text{pK}_{\text{S}1}(\text{BaSO}_4) = 9,9$; $\text{pK}_{\text{S}2}(\text{CaSO}_4) = 4,6$.