

Révisions : Réactions de précipitation

1 - CHLORURE D'ARGENT

① Solubilité chlorure d'argent

R° de dissolution : $AgCl(s) = Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

ET	no	o	o) en mol
EF	no-γ	γ	γ	
<u>Achivés</u>	1	$\frac{\gamma}{\sqrt{c^0}}$	$\frac{\gamma}{\sqrt{c^0}}$	

Solubilité $s = \frac{\gamma}{\sqrt{c^0}} \rightarrow$ activité ions = $\frac{s}{c^0}$

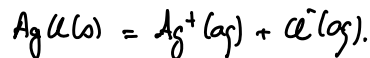
À l'équilibre chimique, dans la solution saturée, $K^0 = Q_r$
 $K_s = s^2 / c^0$

$s = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

Solubilité chromate d'argent.

$K_s = \frac{4s^3}{(c^0)^3} \Rightarrow s = c^0 \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

② Effet d'ion commun : dissolution en présence d'un des ions du sel en solution \rightarrow la solubilité diminue



Avant mise en contact avec acide chlorhydrique

$K_s = [Ag^+][Cl^-] \times \left(\frac{1}{c^0} \right)^2$

Mise en présence acide chlorhydrique $\Rightarrow [Cl^-] \uparrow$
 $\Rightarrow Q_r \uparrow$
 $\Rightarrow Q_r \geq K^0$
 \Rightarrow équilibre de Levers inverse
 \Rightarrow formation de solide.

Tableau d'avancement



ET	0	ΔV_1	$\Delta V_1 + Cl_2$	$V_1 = 0,9L$
EF	γ	$\Delta V_1 - \gamma$	$\Delta V_1 + Cl_2 - \gamma$	$V_2 = 0,1L$
				$C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

À l'état final, le solide coexiste avec ses ions

$K^0 = Q_r \Rightarrow K_s = \frac{(\Delta V_1 - \gamma)(\Delta V_1 + Cl_2 - \gamma)}{(V_1 + V_2)^2 (c^0)^2}$

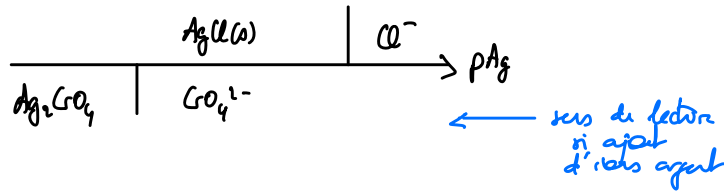
$\gamma = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $m = 0,72g$

③ a) le chlorure d'argent se forme à condition que $\frac{[Ag^+][Cl^-]}{(c^0)^2} \geq K_s$

$\Rightarrow pAg \leq pK_s + \log\left(\frac{[Cl^-]}{c^0}\right)$
 $\Rightarrow pAg \leq 3,4$

le chromate d'argent se forme si $\frac{[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]}{(c^0)^3} \geq K_s$

$\Rightarrow pAg \leq \frac{1}{2} \left(pK_s + \log\left(\frac{[CrO_4^{2-}]}{c^0}\right) \right) = 4$



2 - IODURE DE PLOMB.

① A l'équilibre chimique de sel saturé :

$$\begin{cases} [Pb^{2+}] = s \\ [I^-] = 2s \end{cases} \Rightarrow K_s = \frac{4s^3}{(CO_3)^3}$$

Loi de Kohlrausch : $\sigma = \lambda_{Pb^{2+}} [Pb^{2+}] + \lambda_{I^-} [I^-]$
 $\sigma = s (\lambda_{Pb^{2+}} + 2\lambda_{I^-})$

$$\Rightarrow s = 1,3 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

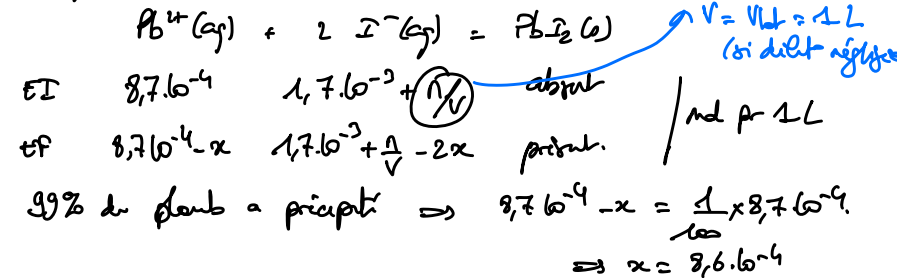
$$s = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\Rightarrow K_s = 8,6 \cdot 10^{-9} \Rightarrow pK_s = 8,06$$

② $s = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ correspond à 0,6 g par litre de solution
 \Rightarrow solution non saturée.

Inversement, 0,4 g de PbI_2 correspond à $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de 4 L.

③ la forme de précipité est modifiée par I_2^- .



le solide était présent $[Pb^{2+}][I^-]^2 = K_s (CO_3)^3$
 $8,7 \cdot 10^{-6} \times (1,7 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{V} - 2 \cdot 8,6 \cdot 10^{-4})^2 = K_s (CO_3)^3$
 $\Rightarrow n = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow m_{KI} = 1,66 \text{ g}$

b) $AgCl$ se forme en premier.

c) lorsque Ag_2CO_3 apparaît, l'équilibre chimique $Ag_2CO_3(s) = 2Ag^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ est établi, et par conséquent, l'autre équilibre $AgCl(s) = Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ l'est également.

comme pr le début de pp° de Ag_2CO_3 $K_s(AgCl) = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{(CO)^2}$ inconnue.

$$\Rightarrow [Cl^-] = (CO)^2 \frac{K_s(AgCl)}{[Ag^+]_{lim}} = \frac{10^{-9,75}}{10^{-4}}$$

$$[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

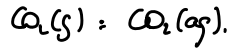
Initialement $[Cl^-] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

qd le solide rouge commence à se former $[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

\Rightarrow peut servir d'indicateur coloré pr le titrage des ions chlorure par les ions argent (I^-) (apparition lente rouge à l'équivalence).

3- PRECIPITATION COMPETITIVE DE CARBONATES.

(1) la dissolution du dioxyde de carbone est modélisée par l'équation de R°

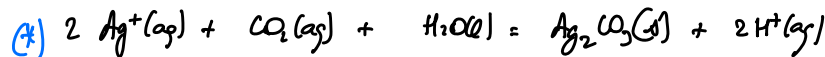


or à l'équilibre chimique, $K^{\circ}(T) = Q_r = \frac{a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{a_{\text{CO}_2(\text{g})}} = \frac{[\text{CO}_2]}{c^{\circ}} \times \frac{p^{\circ}}{p_{\text{CO}_2}}$

ainsi, si $T = \text{cte}$, alors $K^{\circ}(T) = \text{cte}$.

et si $p_{\text{CO}_2} = \text{cte}$, alors, $[\text{CO}_2] = \text{cte}$.

(2) la formation du carbonate d'argent est modélisée par la R° d'éq.



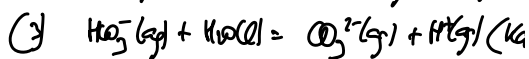
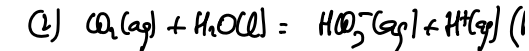
le solide se forme si $Q_r \leq K^{\circ}$

$$\frac{[\text{H}^+]^2 c^{\circ}}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_2]} \leq \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_s} \Rightarrow \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^{\circ}} \right)^2 \leq \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_s} \frac{[\text{Ag}^+]^2}{c^{\circ}}$$



(*) = (2) + (3) - (1)

$K^{\circ} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_s}$

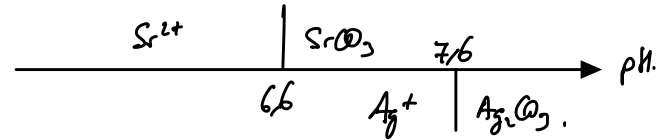


$$\text{pH} \geq \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \text{p}K_s + 2\text{pAg} + \text{pCO}_2) = 7,6$$

Idem pour SrCO₃
(stoechiométrie différente)

$$\text{pH} \geq \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \text{p}K_s + \text{pAg} + \text{pCO}_2)$$

$\text{pH} \geq 6,1$



Il est évident que la précipité existe dans un domaine + large car sa formation requiert des ions carbonate CO₃²⁻ dont la concentration augmente à mesure que le pH augmente.

(3) Pour que 99% de strontium soit précipité, il faut

$$[\text{Sr}^{2+}] \leq \frac{1}{100} [\text{Sr}^{2+}]_{\text{init}} = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

or, si le solide existe, $\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_2]} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_s}$

donc $[\text{H}^+] \leq \left(\frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_2] K_{a1} K_{a2}}{K_s} \right)^{1/2}$

$\text{pH} \geq \frac{1}{2} (\text{pSr} + \text{pCO}_2 + \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \text{p}K_s)$
donc

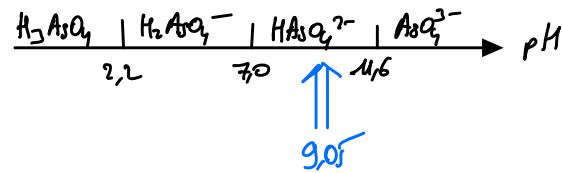
$\text{pH} \geq 7,1$

Ag₂CO₃ ne doit pas précipiter ⇒ pH < 7,6

Gamma de pH adé [7,1 ; 7,6]

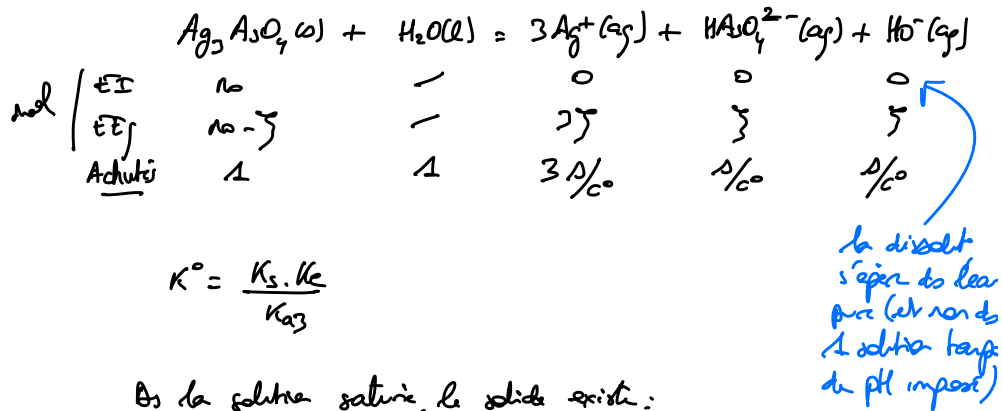
Ceci est dûe par séparer les 2 cations en précipitant la quasi-totalité de strontium tout en laissant tout l'argent en solution.

4. pH D'UNE SOLUTION SATURÉE.



Av pH de la solution saturée, AsO_4^{3-} ne prédomine pas
 \Rightarrow l'eq° de 2° modélisant approximativement la dissolution de l'arséniate d'argent n'est donc pas l'eq° associée au produit de solubilité K_s ($Ag_3AsO_4(s) = 3Ag^+(aq) + AsO_4^{3-}(aq)$)

Eq° de 2° adaptée :



$$K^o = \frac{K_s \cdot K_e}{K_{a3}}$$

As la solution saturée, le solide existe :

$$K^o = Q_r \Leftrightarrow \frac{K_s K_e}{K_{a3}} = \frac{(3s)^3 \cdot s \cdot s}{(c^o)^5} = \frac{27 \cdot s^5}{(c^o)^5}$$

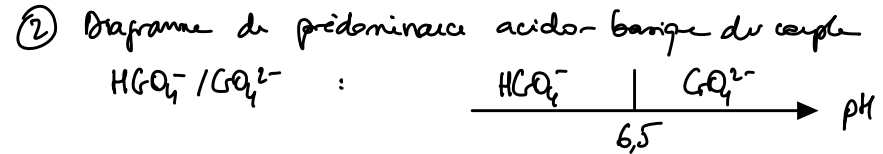
$$pH = 9,05 \Rightarrow [HO^-] = s = 10^{9,05-14} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{K_{a3}}{K_e} \times 27 \cdot s^5 = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

$$\Rightarrow \boxed{pK_s = 21}$$

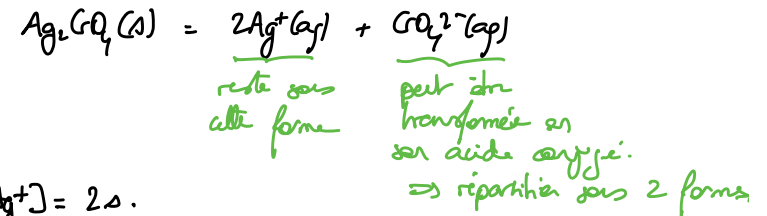
5. SOLUBILITE DU CHROMATE D'ARGENT

① Déjà traité : $K_s = 4s^3 / (c^o)^3 \Rightarrow s = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$



⚠ A la différence de l'exercice précédent, le pH n'est pas le résultat de la dissolution du sel dans l'eau, mais il est imposé par une solution tampon.

Equation de dissolution si la basicité des ions chromate se règle



$$[Ag^+] = 2s$$

$$[CrO_4^{2-}]_{\text{appari}} = s = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-]$$

$$s = [CrO_4^{2-}] \left(1 + \frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]} \right)$$

$$s = [CrO_4^{2-}] \left(1 + \frac{h}{K_a c^o} \right)$$

le solide existe.

$$s = \frac{K_s}{[Ag^+]^2} \left(1 + \frac{h}{K_a c^o} \right) c^o$$

$$s = \frac{K_s}{4s^2} \left(1 + \frac{h}{K_a c^o} \right) (c^o)^3$$

$$\Delta = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} \times \left(1 + \frac{h}{K_a c^0}\right)^{1/3} c^0$$

proviert
de $[CO_3^{2-}]$

proviert de
 $[HCO_3^-]$.

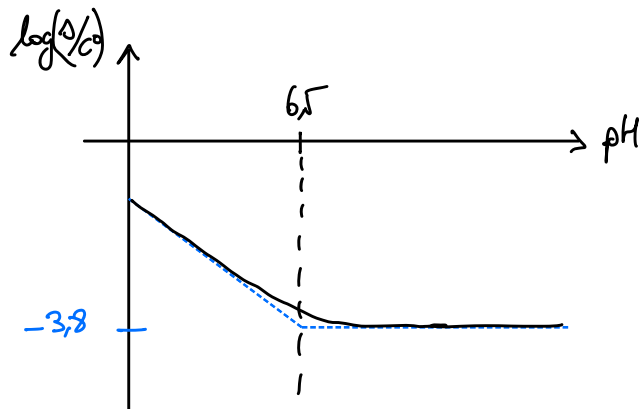
Si $pH > pK_a + 1$, $[CO_3^{2-}] \gg [HCO_3^-] \Rightarrow \Delta \approx \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} c^0$

(du)

$$\log\left(\frac{\Delta}{c^0}\right) = \frac{\log 4 - pK_s}{3}$$

Si $pH < pK_a - 1$, $[CO_3^{2-}] \gg [HCO_3^-] \Rightarrow \Delta \approx \left(\frac{K_s}{4} \cdot \frac{h}{K_a}\right)^{1/3} c^0$

$$\Rightarrow \log\left(\frac{\Delta}{c^0}\right) = \frac{\log 4 - pK_s + pK_a}{3} - \frac{1}{3} pH. \quad \text{fonction d\u00e9croissante de pH.}$$



La solubilit\u00e9 des sels \u00e0 anion basique augmente plus le milieu devient acide (consommation de l'anion basique qui d\u00e9place l'\u00e9quilibre de dissolution de la vers formant cet anion)