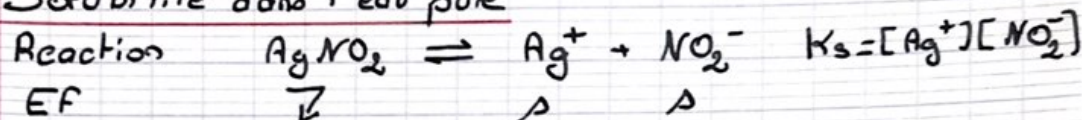


Les Precipités

①

Exercice 1

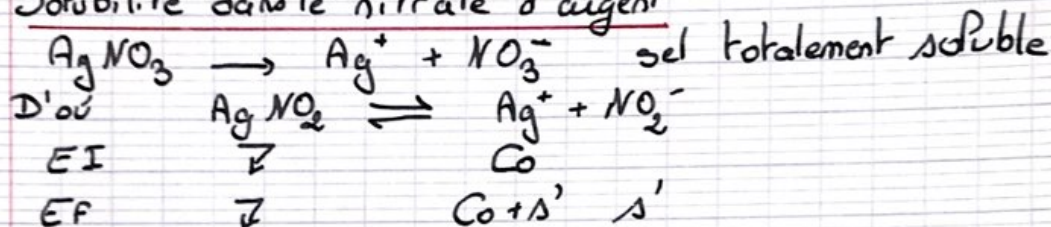
Solubilité dans l'eau pure



d'où $K_s = s^2$

$$s = \sqrt{K_s} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Solubilité dans le nitrate d'argent



$$K_s = (\text{Co} + s')s'$$

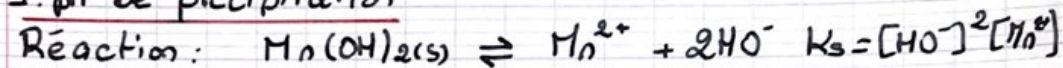
$$s'^2 + \text{Co}s' - K_s = 0$$

$$s' = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

On a bien $s' < s$

Dans la plupart des cas, on peut écrire $s < s' \ll \text{Co}$
et simplifier l'équation et les calculs. Mais ce n'est pas le cas ici.

(2)

Exercice 21. pH de précipitation

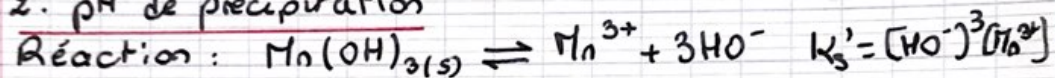
Au premier grain de précipité $[\text{Mn}^{2+}] \approx C_0$

Le K_s est vérifié: $K_s = C_0 [\text{HO}^-]^2$

d'où avec K_e $K_s = C_0 \frac{K_e^2}{h^2}$

$$\Rightarrow h = \sqrt{\frac{C_0}{K_s}} K_e$$

d'où $\text{pH} = \frac{1}{2} (-\log C_0 - \text{p}K_s) + \text{p}K_e = 8,7$

2. pH de précipitation

on procède de même

$\text{pH} = \frac{1}{3} (-\log C_0 - \text{p}K_s') + \text{p}K_e = 2,8$

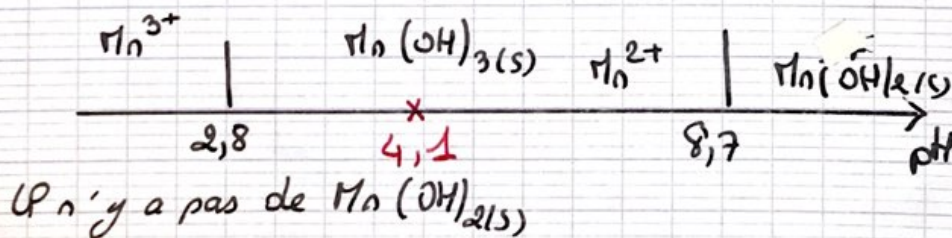
3. Domaine de pH.

On veut qu'en solution il ne reste plus que 0,01% des ions Mn^{3+} initialement en solution

on a donc $[\text{Mn}^{3+}]_f = \frac{0,01}{100} C_0 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

on a donc $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{h} = \left(\frac{K_s'}{[\text{Mn}^{3+}]_f} \right)^{1/3}$

$\text{pH} = \frac{1}{3} (-\log [\text{Mn}^{3+}]_f - \text{p}K_s') + \text{p}K_e = 4,1$



(3)

Exercice n° 31. Formation du précipité

La réaction $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$
 Le quotient de la réaction

$$Q = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_0}{2} \cdot \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0}{2} = 2,5 \cdot 10^{-4} > K_s$$

Il y a donc précipitation

Masse de précipité

Tableau d'avancement : $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 en nombre de mole EI $\frac{C_0 V_f}{2}$ $\frac{C_0 V_f}{2}$

c'est le réactif limitant

EF

$\frac{C_0 V_f}{2}$

E $\frac{C_0 - C_0 V_f}{2}$

donc $n(\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)) = 10^{-3} \text{ mol}$
 Soit $m = 0,128 \text{ g}$

2. Perte de précipité par lavage

C'est la solubilité dans l'eau pure : $K_s = s^2 = \left(\frac{n_p}{V}\right)^2$

$n_p = V \sqrt{K_s} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
 $m_p = 0,32 \text{ mg}$

3. Perte par lavage avec l'oxalate

on a $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 EI \downarrow
 EF \downarrow s' $C_0 + s'$

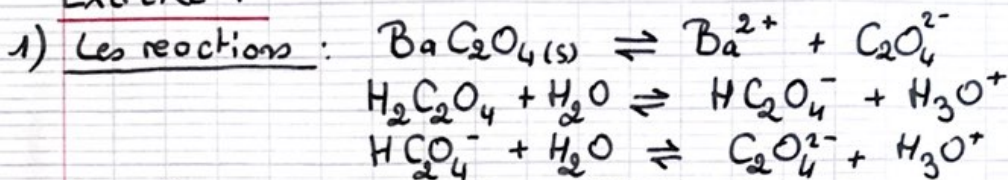
$$K_s = (C_0 + s')s'$$

or $s' < s \ll C_0 \Rightarrow K_s \approx C_0 s' = \frac{C_0 n_p}{V}$

d'où $n_p' = K_s V / C_0 = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$
 $m_p' = 0,32 \mu\text{g}$

Il y a beaucoup moins de perte

Exercice 4



Les relations

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$K_{A1} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

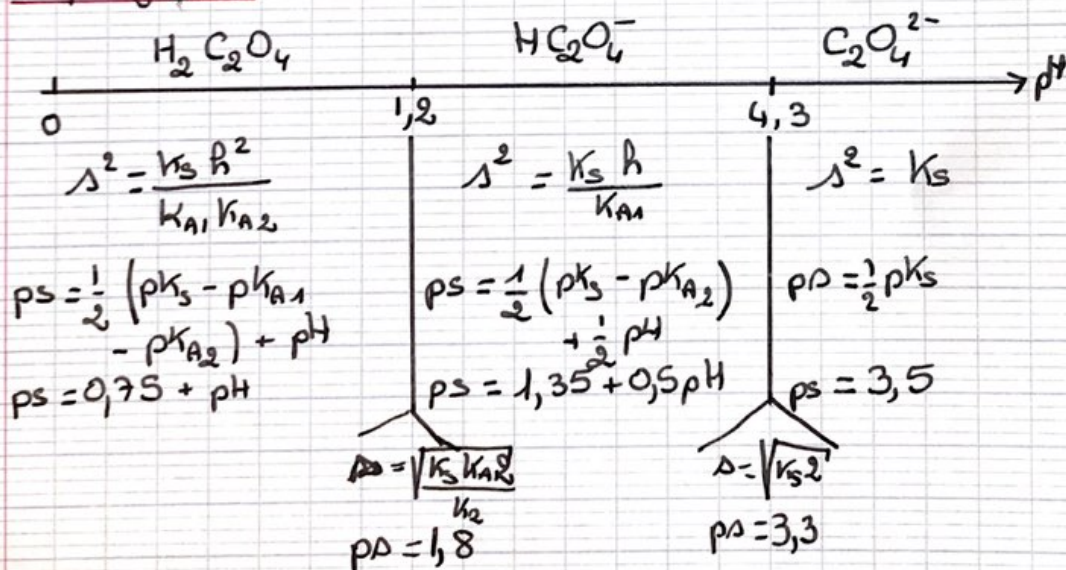
$$K_{A2} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$$

CM

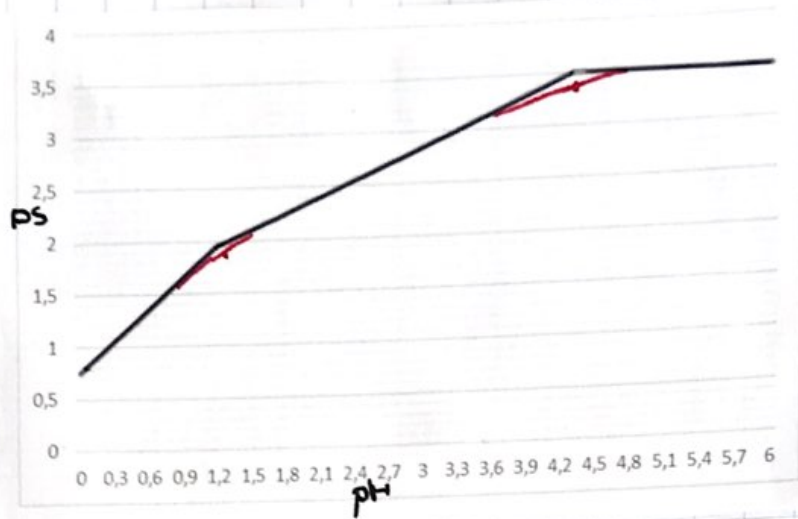
$$\Delta = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$\begin{aligned} \Delta &= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \\ &= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \right) \\ &= \frac{K_s}{\Delta} \left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \Delta^2 = K_s \left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}} \right)$$

2. $p_s = f(\text{pH})$ 

5



3. $s = 10^{-2}$

$pS = 2 = 1,35 + 0,5 pH$

$pH = 1,3$

(6)

Exercice 51. ReactionsFormation du précipité : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(s)$

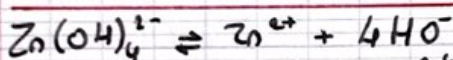
$$K_1 = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2} = \frac{1}{K_s} = 10^{16,3}$$

Dissolution du précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2(s) + 2\text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

$$K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2} = \frac{K_s}{K_o} = 10^{-1}$$

K_o correspond à $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{HO}^-$

$$K_o^{-1} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^4} ; K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2} \cdot \frac{[\text{HO}^-]^2}{[\text{HO}^-]^2} \cdot \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

2. Predominance des ions.

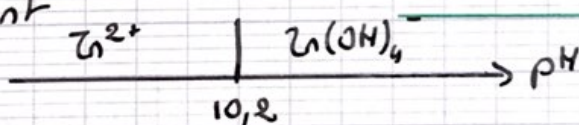
$$K_o = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{HO}^-] = \left(\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]} K_o \right)^{1/4}$$

$$\text{d'où } \text{pOH} = \frac{1}{4} \left(\text{p}K_o + \text{pog} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]} \right)$$

Si $[\text{Zn}^{2+}] > [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$ alors $\text{pOH} > \frac{\text{p}K_o}{4}$

$$\text{d'où } \text{pH} < \text{p}K_e - \frac{\text{p}K_o}{4} = 10,9$$

et inversement

Domaine d'existence du précipité

• au 1^{er} grain de précipité $[\text{Zn}^{2+}] \approx C_o$ et le K_s est vérifié

$$K_s = [\text{HO}^-]^2 C_o$$

$$\Rightarrow [\text{HO}^-] = \sqrt{K_s / C_o}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \text{pog } C_o)$$

$$\Rightarrow \text{pH}_i = \text{p}K_e - \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \text{pog } C_o) = 6,85$$

(7)

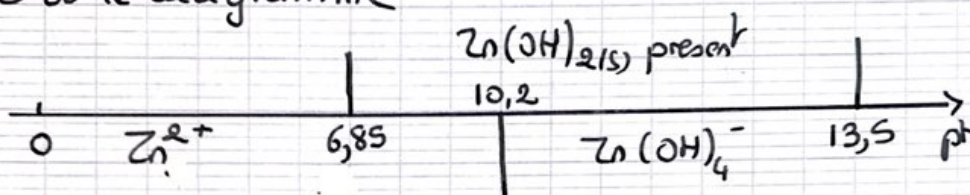
au dernier grain de précipité $[Zn(OH)_4^{2-}] \approx C_0$
 et K_2 est vérifié $K_2 = \frac{C_0}{[HO^-]^2}$

$$\Rightarrow [HO^-] = \sqrt{C_0/K_2}$$

$$\Rightarrow pOH = \frac{1}{2} (-\log C_0 + \log K_2)$$

$$\Rightarrow pH_f = pK_e - \frac{1}{2} (\log K_2 - \log C_0) = 13,5$$

D'où le diagramme



3. Solution saturée $6,85 < pH < 13,5$

Le précipité est présent donc K_s et K_2 sont vérifiés.

$$K_s = [HO^-][Zn^{2+}] \Rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{K_s}{[HO^-]} = \frac{K_s [H_3O^+]}{K_e^2}$$

$$\Rightarrow \log [Zn^{2+}] = 2pK_e - pK_s - 2pH$$

$$= 11,7 - 2pH$$

$$K_2 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[HO^-]^2} \Rightarrow [Zn(OH)_4^{2-}] = K_2 [HO^-]^2 = \frac{K_2 K_e^2}{[H_3O^+]^2}$$

$$\Rightarrow \log [Zn(OH)_4^{2-}] = \log K_2 - 2pK_e + 2pH$$

$$= 2pH - 29$$

En absence de précipité

$pH < 6,85$

$$[Zn^{2+}] = C_0 \quad \text{C'est l'ion qui prédomine}$$

$$[Zn(OH)_4^{2-}] = \frac{[HO^-]^4 [Zn^{2+}]}{K_0} = \frac{K_e^4 [Zn^{2+}]}{K_0 [H_3O^+]^4}$$

d'où

$$\log [Zn^{2+}] = \log C_0 = -2$$

$$\log [Zn(OH)_4^{2-}] = \log C_0 - 4pK_e + pK_0 + 4pH$$

$$= 4pH - 42,7$$

(8)

$pH > 13,5$ $[Zn(OH)_4^{2-}] = C_0$ c'est l'ion qui prédomine
 $[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}] K_D}{[OH^-]^4} = \frac{C_0 K_D}{K_e^4} [H_3O^+]^4$

$$\begin{aligned} \log [Zn(OH)_4^{2-}] &= \log C_0 = -2 \\ \log [Zn^{2+}] &= \log C_0 + 4 pK_e - pK_D - 4 pH \\ &= 39,7 - 4 pH \end{aligned}$$

4. Solubilité minimale

il y a du précipité K_S et K_e sont vérifiées

$$\begin{aligned} \Delta &= [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] \\ &= \frac{K_S R^2}{K_e^2} + \frac{K_e K_e^2}{R^2} \end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta}{dh} = \frac{2K_S R}{K_e^2} - \frac{2K_e K_e^2}{h^3} = 0 \Leftrightarrow h = \left(\frac{K_e}{K_S}\right)^{1/4} K_e$$

$$\Leftrightarrow pH = 10,2$$

$$\Delta_{min} = \frac{2K_S}{\sqrt{K_e}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

5. $p_s = f(pH)$

si $pH < 10,2$

$$\Delta = [Zn^{2+}]$$

$$pH < 6,85$$

$$p_s = 2$$

$$6,85 < pH < 10,2 \quad p_s = 2pH - 11,7$$

si $pH > 10,2$

$$\Delta = [Zn(OH)_4^{2-}]$$

$$pH > 13,5$$

$$p_s = 2$$

$$10,5 < pH < 13,5 \quad p_s = 29 - 2pH$$

$$\Delta p_s = 8,6 - p_{s,min} = 0,25$$

