

Séquence 3

La précipitation sélective

Exercices

EX1/

1) Préparation de la solution d'iodure de potassium (K^+ ; I^-) à partir du soluté KI ; $M_{\text{soluté}} = 166 \text{ g.mol}^{-1}$

$$[I^-]_{S1} = C_1 = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} \times V_1} = \frac{0,3}{166 \times 0,02} = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2) Préparation de la solution de nitrate de plomb (Pb^{2+} ; $2 NO_3^-$) à partir du soluté $Pb(NO_3)_2$

$$M_{\text{soluté}} = 331,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$[Pb^{2+}]_{S2} = C_2 = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} \times V_2} = \frac{0,3}{331,2 \times 0,02} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3) Mélange des 2 solutions : lors du mélange les solutions S_1 et S_2 sont diluées

$$[I^-]_{\text{mélange}} = \frac{[I^-]_{S1} \times V_1}{V_{\text{mélange}}} = \frac{9,0 \cdot 10^{-2} \times 20}{40} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Pb^{2+}]_{\text{mélange}} = \frac{[Pb^{2+}]_{S2} \times V_2}{V_{\text{mélange}}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-2} \times 20}{40} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

4) $PbI_{2(s)} = 2 I^-_{(aq)} + Pb^{2+}_{(aq)}$ Quotient de réaction : $Q_r = [Pb^{2+}]_{\text{mélange}} \times [I^-]_{\text{mélange}}^2$

$$5) Q_r(i) = [Pb^{2+}]_{\text{mélange}} \times [I^-]_{\text{mélange}}^2 = 2,25 \cdot 10^{-2} \times (4,5 \cdot 10^{-2})^2 = 4,6 \cdot 10^{-5}$$

$Q_r \gg K_S$ (avec $K_S = 8 \cdot 10^{-9}$) Il y aura donc précipitation

EX2/

1) Solution de nitrate de plomb (Pb^{2+} ; $2 NO_3^-$) : $[Pb^{2+}]_{S1} = C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Solution de chlorure de potassium (K^+ ; Cl^-) : $[Cl^-]_{S2} = C_2 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

2) Mélange des 2 solutions : lors du mélange les solutions S_1 et S_2 sont diluées

$$[Pb^{2+}]_{\text{mélange}} = \frac{[Pb^{2+}]_{S1} \times V_1}{V_{\text{mélange}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 10}{20} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Cl^-]_{\text{mélange}} = \frac{[Cl^-]_{S2} \times V_2}{V_{\text{mélange}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-1} \times 10}{20} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

3) $PbCl_{2(s)} = 2 Cl^-_{(aq)} + Pb^{2+}_{(aq)}$

$$4) \text{Quotient de réaction} : Q_r = [Pb^{2+}]_{\text{mélange}} \times [Cl^-]_{\text{mélange}}^2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \times (1,0 \cdot 10^{-1})^2 = 5 \cdot 10^{-4}$$

$Q_r \gg K_S$ (avec $K_S = 1,8 \cdot 10^{-5}$) Il y aura donc précipitation

EX3/**1) précipitation du sulfate de calcium**

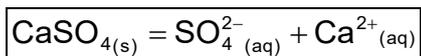
Solution S1 de chlorure de calcium (Ca^{2+} ; 2Cl^-) : $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{S1}} = C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Solution S2 de sulfate de sodium (2Na^+ ; SO_4^{2-}) : $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{S2}} = C_2 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Mélange des 2 solutions : lors du mélange les solutions S_1 et S_2 sont diluées

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{mélange}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{S1}} \times V_1}{V_{\text{mélange}}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 100}{200} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{mélange}} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{S2}} \times V_2}{V_{\text{mélange}}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4} \times 100}{200} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$Q_r = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{mélange}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{mélange}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 2,0 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-6} < K_s \text{ (avec } K_s = 3,7 \cdot 10^{-5})$$

Il n'y aura pas de précipité

2) précipitation du sulfate de plomb

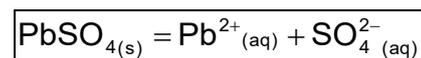
Solution S1 de nitrate de plomb (Pb^{2+} ; 2NO_3^-) ; $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{S1}} = C_1 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Solution S2 de sulfate de sodium (2Na^+ ; SO_4^{2-}) : $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{S2}} = C_2 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Mélange des 2 solutions : lors du mélange les solutions S_1 et S_2 sont diluées

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{mélange}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{S1}} \times V_1}{V_{\text{mélange}}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3} \times 250}{1000} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{mélange}} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{S2}} \times V_2}{V_{\text{mélange}}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} \times 750}{1000} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$Q_r = [\text{Pb}^{2+}]_{(i)} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{(i)} = 4,0 \cdot 10^{-4} \times 1,8 \cdot 10^{-3} = 7,2 \cdot 10^{-7} \gg K_s \text{ (avec } K_s = 1,8 \cdot 10^{-8})$$

Il y aura donc précipitation

EX4/

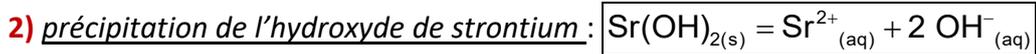
1) précipitation de l'hydroxyde de magnésium : $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$

Quotient de réaction : $Q_r = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$; Lorsque le précipité apparaît on a

$$[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = K_s = 1,82 \cdot 10^{-11} \rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1,82 \cdot 10^{-11}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,82 \cdot 10^{-11}}{1,1 \cdot 10^{-2}}} = 4,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH de la solution} : [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4,08 \cdot 10^{-5}} = 2,46 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2,46 \cdot 10^{-10}) = 9,6$$



Quotient de réaction : $Q_r = [\text{Sr}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}]^2$; Lorsque le précipité apparaît on a

$$[\text{Sr}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}]^2 = K_s = 3,16 \cdot 10^{-4} \rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{3,16 \cdot 10^{-4}}{[\text{Sr}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3,16 \cdot 10^{-4}}{6,0 \cdot 10^{-2}}} = 7,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

pH de la solution : $[\text{H}_3\text{O}^{+}] \times [\text{OH}^{-}] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{10^{-14}}{7,26 \cdot 10^{-2}} = 1,38 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^{+}] = -\log(1,38 \cdot 10^{-13}) = 12,9$$

3) Le précipité qui apparaît en premier est le précipité d'hydroxyde de magnésium lorsque le pH vaut 9,6. Il ne faut pas dépasser le pH de 12,9, si on ne veut pas faire apparaître le précipité d'hydroxyde de strontium

Concentration des ions Mg^{2+} qui restent en solution lorsque le pH est de 11

$$\text{pH} = 11 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow [\text{OH}^{-}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}]^2 = K_s = 1,82 \cdot 10^{-11} \rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = \frac{1,82 \cdot 10^{-11}}{[\text{OH}^{-}]^2} = \frac{1,82 \cdot 10^{-11}}{(10^{-3})^2} = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pourcentage des ions magnésium qui restent en solution :

$$\frac{1,82 \cdot 10^{-5}}{1,1 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 0,2 \% ; 99,8 \% \text{ des ions magnésium présents initialement ont précipité}$$

EX5/

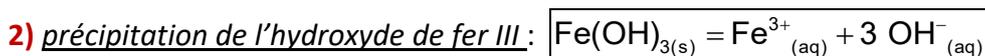


Quotient de réaction : $Q_r = [\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}]^2$; Lorsque le précipité apparaît on a

$$[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}]^2 = K_s = 7,9 \cdot 10^{-16} \rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-16}}{[\text{Fe}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-16}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} = 2,81 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

pH de la solution : $[\text{H}_3\text{O}^{+}] \times [\text{OH}^{-}] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{10^{-14}}{2,81 \cdot 10^{-7}} = 3,56 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^{+}] = -\log(3,56 \cdot 10^{-8}) = 7,45$$



Quotient de réaction : $Q_r = [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^{-}]^3$; Lorsque le précipité apparaît on a

$$[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^{-}]^3 = K_s = 2,5 \cdot 10^{-38} \rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-38}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-38}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} = 1,36 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH de la solution : } [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,36 \cdot 10^{-12}} = 7,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(7,37 \cdot 10^{-3}) = 2,13$$

3) Le laborantin doit acidifier le bidon puis rajouter de la soude afin d'obtenir un pH situé dans l'intervalle $2,1 < \text{pH} < 7,45$, l'idéal étant d'obtenir un pH aux alentours de 6.

Le précipité qui apparaît en premier est le précipité d'hydroxyde de fer 3 lorsque le pH vaut 2,1. Il ne faut pas dépasser le pH de 7,45, si on ne veut pas faire apparaître le précipité d'hydroxyde de fer 2

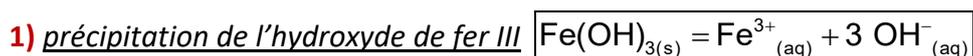
EX6/

Constantes d'équilibre de dissolution à 20°C

De l'hydroxyde de fer III $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $K_s = 2,5 \cdot 10^{-38}$

De l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$: $K_s = 2,0 \cdot 10^{-20}$

De l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$: $K_s = 6,7 \cdot 10^{-18}$



$$\text{Quotient de réaction : } Q_r = [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3$$

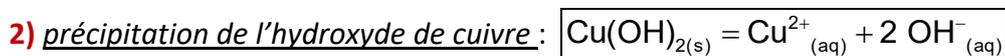
Lorsque le précipité apparaît on a

$$[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = K_s = 2,5 \cdot 10^{-38} \rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-38}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-38}}{3,0 \cdot 10^{-2}}} = 9,41 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

pH de la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{9,41 \cdot 10^{-13}} = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,06 \cdot 10^{-2}) = 1,97$$



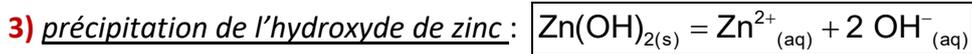
$$\text{Quotient de réaction : } Q_r = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

Lorsque le précipité apparaît on a

$$[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = K_s = 2,0 \cdot 10^{-20} \rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-20}}{[\text{Cu}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-20}}{3,0 \cdot 10^{-2}}} = 8,16 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH de la solution : } [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{8,16 \cdot 10^{-10}} = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,22 \cdot 10^{-5}) = 4,91$$



Quotient de réaction : $Q_r = [\text{Zn}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}]^2$

Lorsque le précipité apparaît on a

$$[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}]^2 = K_s = 6,7 \cdot 10^{-18} \rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{6,7 \cdot 10^{-18}}{[\text{Zn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,7 \cdot 10^{-18}}{0,90}} = 2,73 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

pH de la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] \times [\text{OH}^{-}] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{10^{-14}}{2,73 \cdot 10^{-9}} = 3,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^{+}] = -\log(3,67 \cdot 10^{-6}) = 5,44$$

4) pH ajusté à 5 :

Concentration des ions OH⁻ : $\text{pH} = 5 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow [\text{OH}^{-}] = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

Concentration des ions fer 3

$$[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^{-}]^3 = K_s = 2,5 \cdot 10^{-38} \rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{2,5 \cdot 10^{-38}}{[\text{OH}^{-}]^3} = \frac{2,5 \cdot 10^{-38}}{(10^{-9})^3} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pourcentage des ions fer qui restent en solution :

$$\frac{2,5 \cdot 10^{-11}}{3 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 8,3 \cdot 10^{-8} \% ; \text{ tous les ions fer 3 ont précipité !}$$

Concentration des ions cuivre

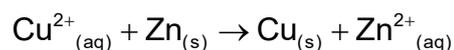
$$[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}]^2 = K_s = 2,0 \cdot 10^{-20} \rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{2,0 \cdot 10^{-20}}{[\text{OH}^{-}]^2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-20}}{(10^{-9})^2} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

Pourcentage des ions cuivre qui restent en solution :

$$\frac{0,02}{0,03} \times 100 = 67 \% \text{ !! il reste encore beaucoup d'ions cuivre en fin de précipitation sélective.}$$

Après la lixiviation, la précipitation sélective a permis de débarrasser la solution ionique des ions fer3 et de quelques ions cuivre. La solution contient encore les ions zinc et des ions cuivre.

On rajoute de la poudre de zinc $\text{Zn}_{(s)}$ dans la solution ; les ions cuivre réagissent alors selon la réaction :



Le métal cuivre se dépose et on obtient une solution ne contenant que des ions Zn^{2+} ; une électrolyse permettra ensuite de transformer les ions Zn^{2+} en métal Zn