

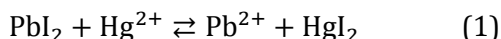
Corrigé exercice 14

COMPÉTITION ENTRE PRÉCIPITÉS

1) Les ions iodure I^- peuvent précipiter avec les ions Pb^{2+} pour donner PbI_2 , jaune, et avec Hg^{2+} par donner HgI_2 , rouge-orangé.

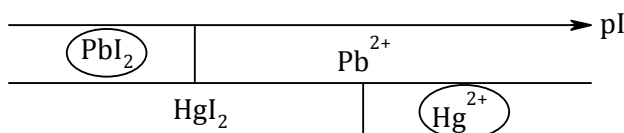
On définit donc les deux couples donneur/accepteur de la **particule échangée** I^- : PbI_2/Pb^{2+} et HgI_2/Hg^{2+} .

Lorsqu'on introduit des ions mercuriques dans une solution en présence de précipité d'iodure de plomb, la coloration rouge-orangée, caractéristique de HgI_2 , apparaît. Il se produit donc la réaction suivante :



Cette réaction (1) étant très favorable dans le sens direct ($K \gg 1$), on en déduit que Hg^{2+} **est un meilleur accepteur de I^- que Pb^{2+}** .

Sur un diagramme de stabilité, cela se traduit par des **domaines disjoints pour PbI_2 et Hg^{2+}** :



On peut également dire que HgI_2 est **moins soluble dans l'eau** que PbI_2 . Son domaine d'existence est plus étendu.

2) L'abscisse du diagramme est pI car I^- est la particule échangée, comme on l'a vu dans le diagramme précédent.

a) Initialement, la solution ne contient pas de I^- ($pI \rightarrow +\infty$) et les ions Pb^{2+} et Hg^{2+} sont tous deux à la concentration $C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En pourcentage, **100% des cations sont en solution**, la solution est **limpide**.

Puis on ajoute des ions I^- : en venant de $+\infty$, rien ne se passe jusqu'au point B ($pI_B = 13,6$). **À droite de B, les courbes 1 et 2 sont confondues à la valeur 100%**. La solution est **limpide**, il n'y a pas assez d'ions I^- pour saturer la solution, ni en PbI_2 , ni en HgI_2 .

Le point B est un **point anguleux**. Cela traduit une **rupture d'équilibre**, en l'occurrence l'apparition d'un précipité. D'après la question précédente, on sait que Hg^{2+} est un meilleur accepteur de I^- que Pb^{2+} , c'est donc le précipité HgI_2 qui apparaît en B. C'est la première frontière d'existence que l'on rencontre en venant des pI élevés sur le diagramme tracé à la question 1).

Si on continue d'ajouter I^- , cela entraîne la précipitation de HgI_2 , donc la diminution de la concentration de Hg^{2+} :

La courbe ② représente donc la concentration de Hg^{2+} , exprimée en pourcentage de C_0 .

Lorsque Hg^{2+} a quasiment disparu, le pI peut à nouveau baisser au fur et à mesure qu'on apporte I^- . La courbe ① reste à 100% jusqu'en A, où un nouveau point anguleux survient, ($pI_A = 3,6$), ce qui traduit cette fois le début de précipitation de PbI_2 . On observe alors la chute de la concentration de Pb^{2+} de la même façon que précédemment :

La courbe ① représente donc la concentration de Pb^{2+} , exprimée en pourcentage de C_0 .

b) Les points anguleux traduisent des **ruptures d'équilibre**, ici **l'apparition des précipités** : HgI_2 en B et PbI_2 en A, comme expliqué précédemment.

Pour trouver le produit de solubilité de HgI_2 , on utilise les coordonnées du point B : en effet, en B le K_s **devient applicable** et la concentration de Hg^{2+} est encore à 100%, donc vaut $C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'où :

$$K_s(HgI_2) = C_0 \times [I^-]_B^2 = 0,1 \times (10^{-13,6})^2 \approx 6 \cdot 10^{-29}$$

De même en A pour PbI_2 :

$$K_s(\text{PbI}_2) = C_0 \times [\text{I}^-]_A^2 = 0,1 \times (10^{-3,6})^2 \approx 6 \cdot 10^{-9}$$

Remarques :

- il est inutile de donner plus de chiffres significatifs, étant donnée l'imprécision de la lecture de l'abscisse des points A et B.

- le K_s est applicable sur les courbes ① et ② **à gauche des points anguleux**, mais il est plus judicieux de se placer exactement aux points anguleux pour la détermination des K_s car la concentration des cations est directement la concentration apportée C_0 (évite d'avoir à lire et calculer un pourcentage de C_0).

c) Il s'agit de la réaction (1) que l'on a écrite à la question 1).

L'application de la loi de l'équilibre chimique (**applicable lorsque les deux précipités sont présents !**) donne :

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \times \frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{I}^-]^2} = \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{K_s(\text{HgI}_2)} = 10^{+20}$$

K est bien très supérieure à 1 comme prévu.