

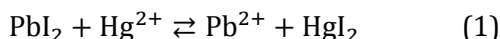
## Corrigé exercice 20

### COMPÉTITION ENTRE PRÉCIPITÉS

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

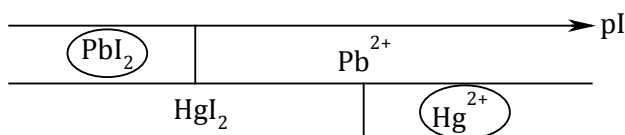
On définit donc les deux couples donneur/accepteur de la **particule échangée**  $I^-$  :  $PbI_2/Pb^{2+}$  et  $HgI_2/Hg^{2+}$ .

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** pour la courbe ②. 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 :

$$K_s(\text{HgI}_2) = C_0 \times [\text{I}^-]_B^2 = 0,1 \times (10^{-13,6})^2 \approx 6 \cdot 10^{-29}$$

De même en A pour  $\text{PbI}_2$  :

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

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 seulement 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.