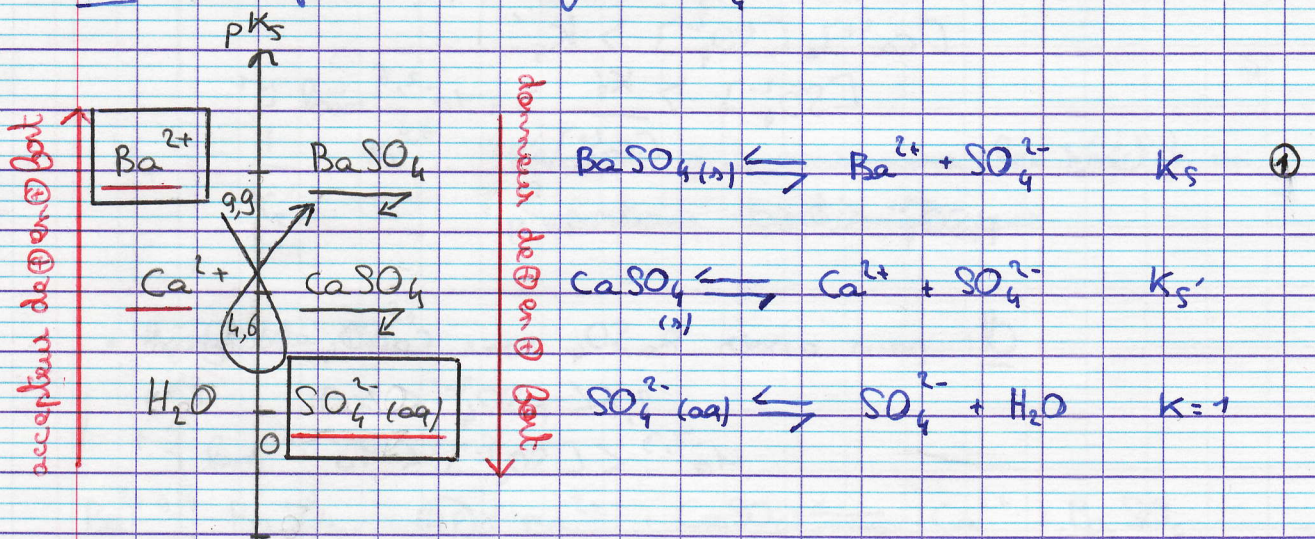


VI Précipitations compétitives

1) Transfert d'anions

Concerne 2 cations qui peuvent précipiter avec le même anion

Ex: échange d'ions sulfates SO_4^{2-}

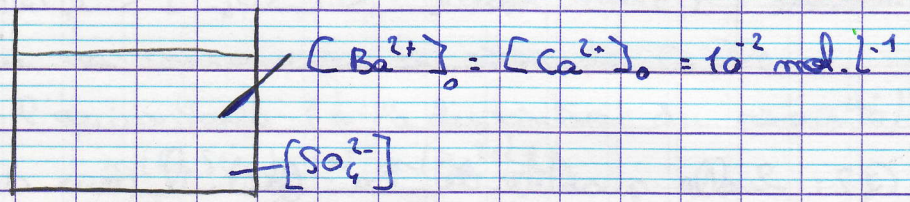


accepteurs (de SO_4^{2-}) donneur (de SO_4^{2-})

$$K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$K_s' = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Q1: (cf Ex SA3.2) Que doit valoir $[SO_4^{2-}]$ pour avoir $BaSO_4$ sans $CaSO_4$?

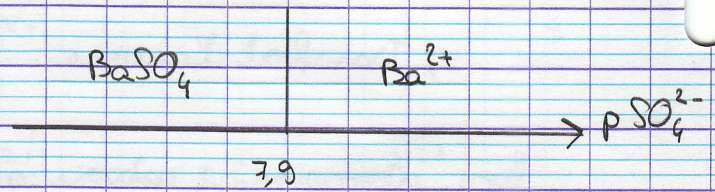


si $BaSO_4$ existe alors $BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$
 $K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$

↳ si il y a précipitation de $BaSO_4$: $Q_0 > K_s$
 $[Ba^{2+}]_0 [SO_4^{2-}] > K_s$

$$[\text{SO}_4^{2-}] > \frac{K_s}{[\text{Ba}^{2+}]_0} = 10^{-7,9} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\rightarrow p\text{SO}_4^{2-} < 7,9$$



de même si CaSO_4 précipite à $t=0$

$$Q'_0 > K'_s$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{SO}_4^{2-}] > K'_s$$

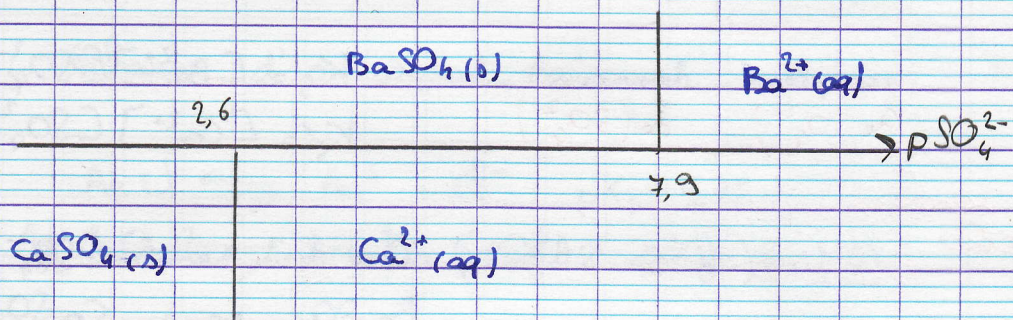
$$[\text{SO}_4^{2-}] > \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = 10^{-2,6} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$p\text{SO}_4^{2-} < 2,6$$

Q1: pour avoir BaSO_4 sans CaSO_4 il faut

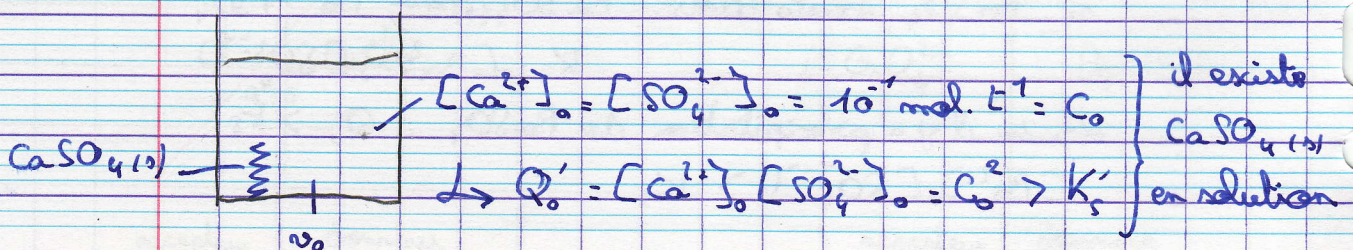
$$2,6 < p\text{SO}_4^{2-} < 7,9$$

$$10^{-7,9} < [\text{SO}_4^{2-}] < 10^{-2,6} \text{ mol.l}^{-1}$$

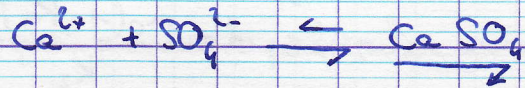
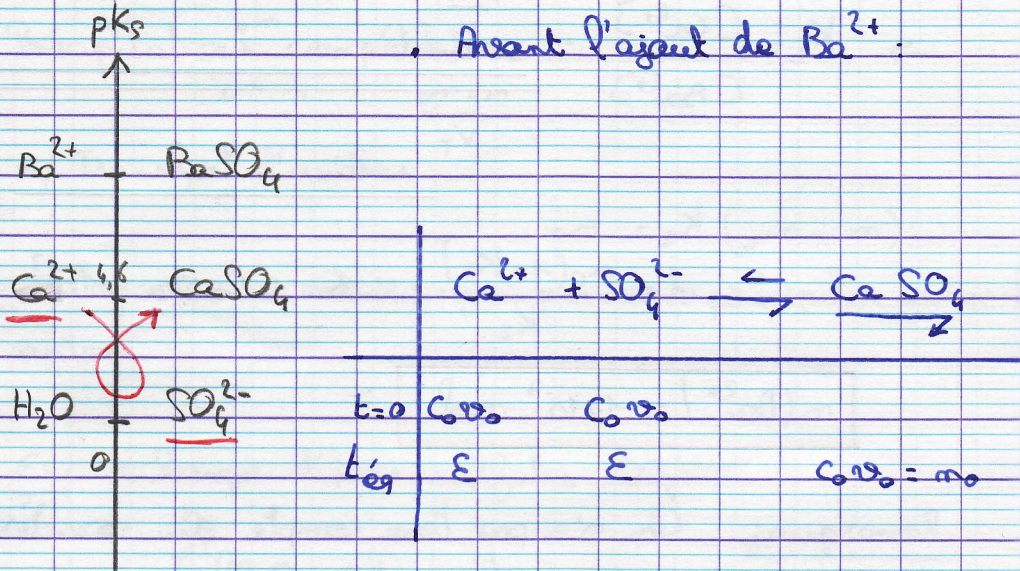


ainsi $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} < [\text{SO}_4^{2-}] < 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

Q2: Quelle quantité de Ba^{2+} faut-il pour dissoudre CaSO_4 ?



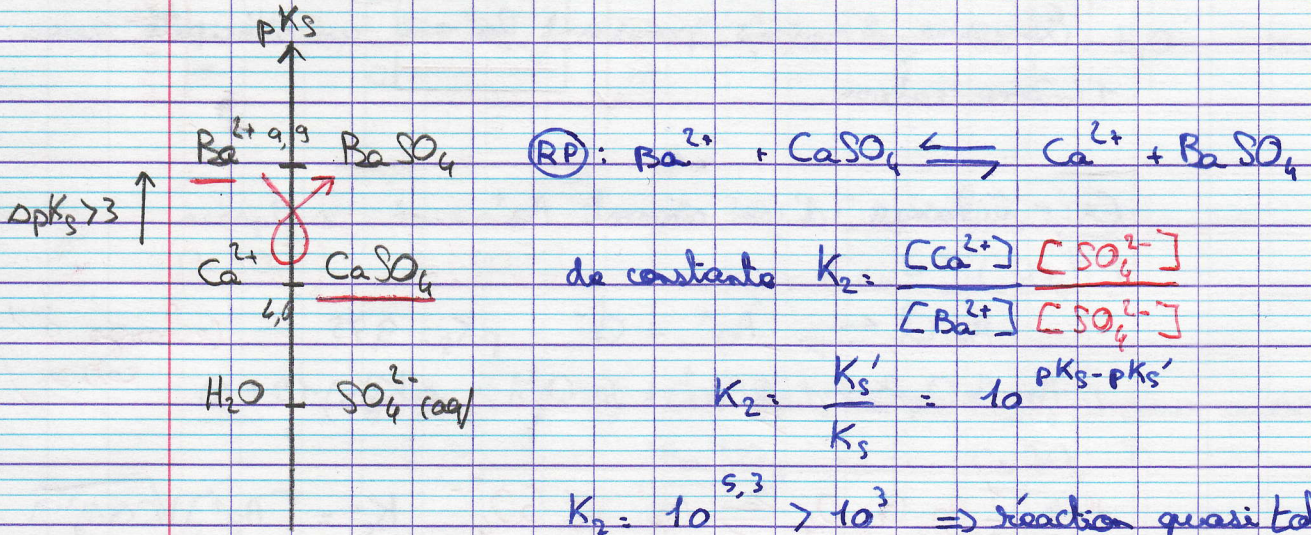
• Avant l'ajout de Ba^{2+}



$$K_1 = \frac{1}{K_s'} = 10^{4,6}$$

Réaction qui consomme les réactifs en proportions stœchiométriques.

• Ajout de Ba^{2+}



$$K_2 = 10^{5,3} > 10^3 \Rightarrow \text{réaction quasi totale}$$

qui va consommer la précipité $CaSO_4$.

à l'équivalence (à la disparition du précipité):

$$\frac{m(CaSO_4)}{V(CaSO_4)} = \frac{m(Ba^{2+})_{\text{inje}}}{V_{Ba^{2+}}}$$

	Ba^{2+}	$+ CaSO_4$	\rightleftharpoons	Ca^{2+}	$+ BaSO_4$
$t=0$	m			$m_0 = C_0 V_0$	
t_{eq}	$m - \xi$			$m_0 - \xi \approx 0$	m_0

$$\xi = m_0$$

$$\rightarrow K_2 = \frac{[Ca^{2+}]}{[Ba^{2+}]} = \frac{\frac{m_0}{V_T}}{\frac{m - m_0}{V_T}} = \frac{m_0}{m - m_0}$$

$$(m - m_0) K_2 = m_0$$

$$m = \frac{m_0(1 + K_2)}{K_2} \approx m_0 = C_0 V_0 = 10^{-3} \text{ mol}$$

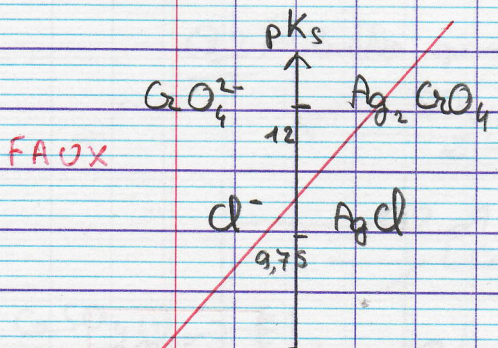
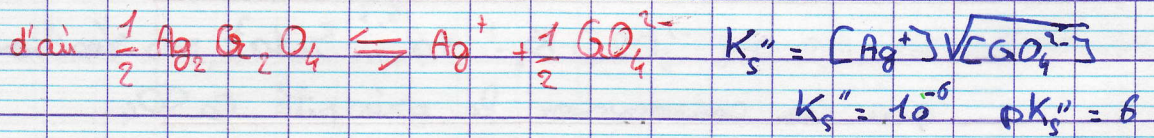
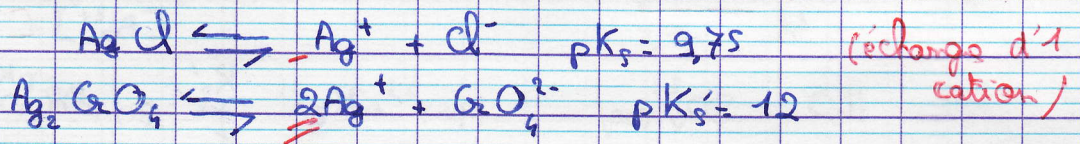
$$m(Ba^{2+}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Remarque: On n'a pas tenu compte du caractère acido/basique de SO_4^{2-} (qui est une base très faible).
 $pK_a(HSO_4^- / SO_4^{2-}) = 2$

2) Transport de cations

Concernes 2 anions pouvant former un précipité avec 1 même cation.

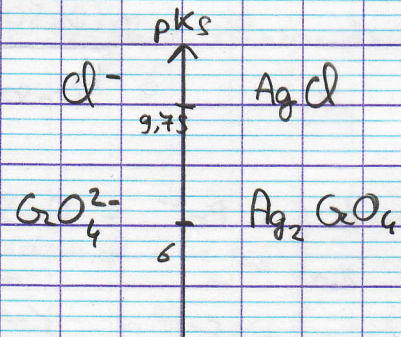
Ex: échange d'ion argent Ag^+



accepteur
(de Ag^+)

donneur
(de Ag^+)

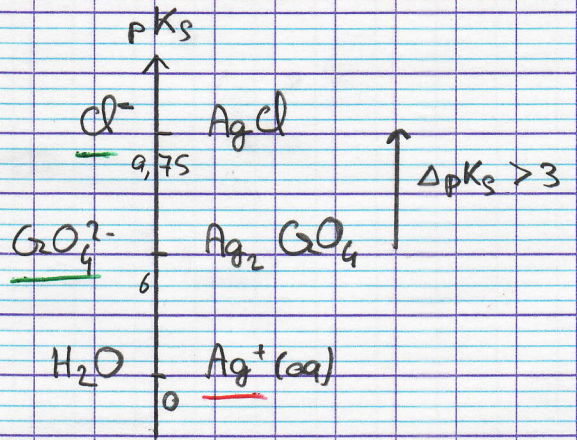
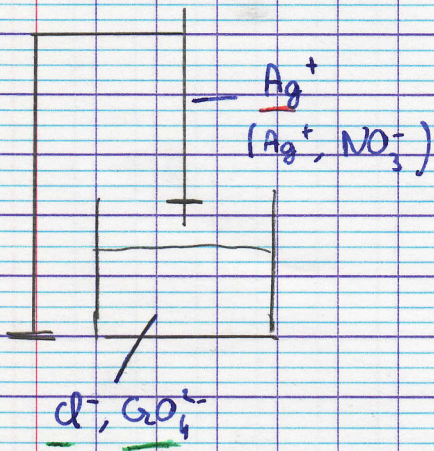
VRAI



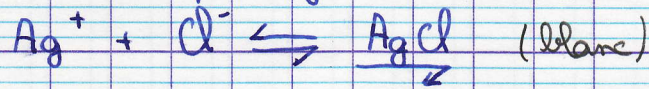
accepteur

donneur

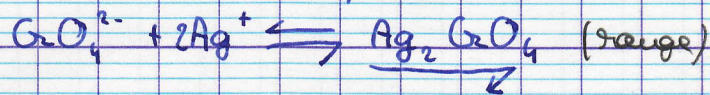
Ex: Titrage en TP:



Tant qu'il y a des ions Cl^- en solution:



Juste après l'équivalence:



↳ Technique expérimentale pour doser les ions Cl^- en solution