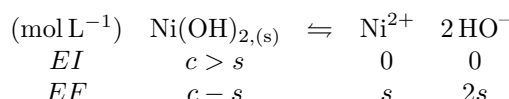


Correction CTM – TD 5

Réactions de précipitation et de dissolution

I - Dissolution d'un sel

1. On a :



$[\text{HO}^-] = 2s$, or $[\text{HO}^-] = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e}$ donc :

$$s = \frac{1}{2} 10^{\text{pH}-\text{p}K_e} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

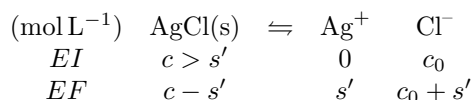
2. $K_s = 4s^3 = \frac{1}{2} 10^{3(\text{pH}-\text{p}K_e)} = 2 \cdot 10^{-15}$

II - Calculs de solubilité

1. Solubilité du chlorure d'argent :

(a) $s = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

(b) On a :



donc $K_s = s'(c_0 + s')$ et $s'^2 + c_0 s' - K_s = 0$. On trouve :

— par résolution mathématique rigoureuse : $s' = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_s}}{2} = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$;

— par approximation chimique argumentée : K_s est très petit, donc la solubilité est faible, on peut donc supposer que $s' \ll c_0$; on en déduit que $c_0 + s' \approx c_0$ et $K_s = s'(c_0 + s') \approx s'c_0$ et donc $s' \approx \frac{K_s}{c_0} = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

2. Solubilité du chromate d'argent (I) : $s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

III - Séparation du cuivre et du cobalt

1. On procède par précipitation des hydroxydes donc la réaction mise en jeu est traduite par l'équation-bilan suivante :



Quand l'hydroxyde solide existe, l'équilibre est formé ($K_s = [\text{M}^{2+}][\text{HO}^-]^2$) et la concentration en cation métallique est égale à la solubilité de l'hydroxyde ($[\text{M}^{2+}] = s$). On a donc : $K_s = s[\text{HO}^-]^2 = \frac{sK_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$ d'où :

$$s = \frac{K_s[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e^2}$$

et

$$\text{p}s = -\log s = -\log K_s + 2 \log K_e - 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p}K_s - 2\text{p}K_e + 2\text{pH}$$

2. On note les concentrations de travail en ion Cu^{2+} et Co^{2+} respectivement $[\text{Cu}^{2+}]_0$ et $[\text{Co}^{2+}]_0$. La frontière d'existence des précipités est respectivement en $[\text{Cu}^{2+}]^* = [\text{Cu}^{2+}]_0$ et $[\text{Co}^{2+}]^* = [\text{Co}^{2+}]_0$. Compte tenu des relations de définition des constantes d'équilibre $K_{s1} = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ et $K_{s2} = [\text{Co}^{2+}][\text{HO}^-]^2$, on trouve rapidement :

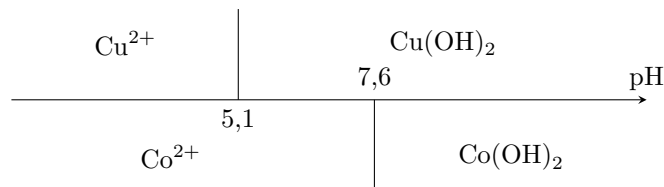
$$\text{Pour le cuivre : } \left([\text{H}_3\text{O}^+]_1^*\right)^2 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0 K_e^2}{K_{s1}}$$

$$\text{Pour le cobalt : } \left([\text{H}_3\text{O}^+]_2^*\right)^2 = \frac{[\text{Co}^{2+}]_0 K_e^2}{K_{s2}}$$

et donc :

$$\text{Pour le cuivre : } \text{pH}_1^* = -\frac{1}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]_0 + \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_{s1} = 5,1$$

$$\text{Pour le cobalt : } \text{pH}_2^* = -\frac{1}{2} \log [\text{Co}^{2+}]_0 + \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_{s2} = 7,6$$



3. Pour précipiter au moins 99,9% du cuivre, il faut une solubilité s_1 du cuivre inférieure à 0,1% de la concentration initiale en cuivre : $s_1 < 0,001[\text{Cu}^{2+}]_0$ donc $\text{p}K_{s1} > 4$. Donc, compte tenu de la question 1 :

$$\text{pH} > 6,6$$

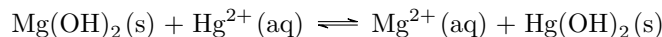
Pour précipiter moins de 0,1% du cobalt, il faut une solubilité s_2 du cobalt supérieure à 99,9% de la concentration initiale en cobalt : $s_2 > 0,999[\text{Co}^{2+}]_0$ donc $\text{p}K_{s2} < 2$. Donc, compte tenu de la question 1 :

$$\text{pH} < 7,6$$

Finalement, on doit travailler dans la zone $6,6 < \text{pH} < 7,6$.

IV - Précipitation compétitive

1. Si le précipité blanc de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se colore en orange, couleur de $\text{Hg}(\text{OH})_2$, c'est que la réaction



est une réaction qui avance dans le sens direct. On en conclut que $\text{Hg}(\text{OH})_2$ est moins soluble que $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

2. Pour suivre l'évolution de la solution quand on ajoute des HO^- en solution, il faut lire la courbe de droite à gauche ($[\text{HO}^-]$ augmente donc pOH diminue).

La courbe ① représente le pourcentage du cation métallique qui diminue en premier lorsqu'on ajoute des HO^- , donc celui qui précipite en premier.

① représente le pourcentage de Hg^{2+} car $\text{Hg}(\text{OH})_2$ est moins soluble que $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

② représente le pourcentage de Mg^{2+} car $\text{Mg}(\text{OH})_2$ précipite après $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

3. A est le point de saturation en $\text{Hg}(\text{OH})_2$ de la solution :

le premier grain de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ précipite (quand $[\text{HO}^-] \nearrow$),

le dernier grain de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ se dissout (quand $[\text{HO}^-] \searrow$).

B est le point de saturation en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de la solution :

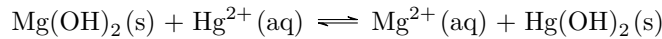
le premier grain de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ précipite (quand $[\text{HO}^-] \nearrow$),

le dernier grain de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se dissout (quand $[\text{HO}^-] \searrow$).

4. Tant que le précipité $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est présent $K_{s1} = [\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ et en B $[\text{HO}^-] = 10^{-\text{pOH}_B}$ et $[\text{Mg}^{2+}]_B \simeq c$ d'où $K_{s1} = c \cdot (10^{-2\text{pOH}_B})$. A.N. $K_{s1} = 0,1 \cdot 10^{-2 \times 4,5} = 1,00 \cdot 10^{-10}$.

De façon totalement analogue, on trouve $K_{s2} = c \cdot (10^{-2\text{pOH}_A})$. A.N. $K_{s1} = 0,1 \cdot 10^{-2 \times 12} = 1,00 \cdot 10^{-25}$

5. La réaction est



dont la constante d'équilibre est définie par $K^\circ = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{[\text{Mg}^{2+}], [\text{HO}^-]^2}{[\text{Hg}^{2+}], [\text{HO}^-]^2}$ soit $K^\circ = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 10^{15}$.

Cette valeur élevée confirme que la réaction avance et valide par le calcul les observations de la question 1.

V - Détermination d'un produit de solubilité par conductimétrie

La conductivité due aux ions issus de la dissolution du chlorure d'argent est

$$\sigma' = 1,27 \cdot 10^{-4} - 6,3 \cdot 10^{-6} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}.$$

La connaissance de cette conductivité et des conductivités molaires des ions permet, à travers la loi de KOHL-RAUSCH, d'accéder aux concentrations :

$$\sigma' = \sum c_i \lambda_i = (\lambda_{\text{Ag}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) s$$

où s est la concentration en ions chlorure et argent (I). Le produit de solubilité est : $K_s = s^2$.

Il faut ici bien faire attention à être très rigoureux dans l'utilisation des unités, le plus simple pour être sûr d'utiliser un système cohérent étant de revenir aux unités SI. Les conductivités seront exprimées en $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ et les concentrations en mol m^{-3} .

Nous obtenons ainsi $s = \frac{1,21 \cdot 10^{-4}}{(61,92 + 76,34) \times 10^{-4}} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} = 9,75 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

L'expression numérique du produit de solubilité est alors $K_s = 0,77 \cdot 10^{-10}$ soit $\text{p}K_s = 10,1$.

VI - Précipitation et redissolution

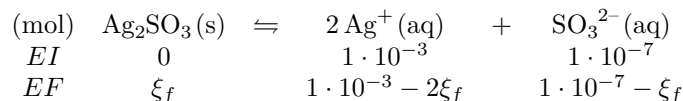
- $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$. À l'équilibre $K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2 [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$.
- $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) + 3 \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}(\text{aq})$. À l'équilibre $K' = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]^3}$.
- Au départ, la concentration en ions sulfite n'est pas suffisante pour que le solide précipite. La concentration en ions argent, et donc s , reste constante. Le précipité va alors se former, ce qui consomme des ions argent et fait donc diminuer s . Lorsque la concentration en ions sulfite devient encore plus élevée, le précipité se redissout pour former les ions $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, s va de nouveau augmenter. Enfin, lorsque tout le précipité a été redissous, la réaction ne peut plus avancer et on retrouve un niveau constant pour s .
- On connaît la quantité de matière n_0 apportée en ions sulfite, on peut en déduire aisément la concentration initiale : $[\text{SO}_3^{2-}]_i = \frac{n_0}{V_B} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Le quotient réactionnel initial pour la réaction de précipitation est alors

$$Q_{r,i} = C_B^2 \times [\text{SO}_3^{2-}]_i = (1 \cdot 10^{-1})^2 \times 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-7} > K_s = 10^{-\text{p}K_s} = 10^{-13,8}.$$

La réaction peut avancer et il y aura bien formation du précipité.

Pour déterminer l'état final, on peut écrire le tableau d'avancement :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1/K_s = 10^{13,8}$, on peut donc la considérer comme quasi-totale et on a $\xi_f \simeq \xi_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

On en déduit $n_f(\text{Ag}^+) \simeq n_i(\text{Ag}^+)$ et donc $[\text{Ag}^+]_f \simeq [\text{Ag}^+]_i = C_B = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Pareillement $n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})) \simeq \xi_f = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

La concentration finale du réactif limitant se déduit elle de la loi d'action de masse¹ :

$$[\text{SO}_3^{2-}]_f = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_f^2} = \frac{10^{-13,8}}{(1 \cdot 10^{-1})^2} \text{ soit } [\text{SO}_3^{2-}]_f = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

1. Il ne faut surtout pas écrire $[\text{SO}_3^{2-}]_f = [\text{SO}_3^{2-}]_i - \xi_f = 0!$

5. Comme le précipité est présent en solution, les deux équilibres sont atteints simultanément. On peut alors écrire les deux lois d'action de masse, soit $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f^2 = K' [\text{SO}_3^{2-}]_f^3 = K' \left(\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_f} \right)^3$.

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f \simeq \sqrt{K_s^3 K' C_B^6} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}$$

On constate que $n_f(\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}) = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \ll n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}))$, signe que la redissolution est bien négligeable devant la précipitation pour décrire la transformation.

Retour sur la question 3.

On peut apporter une réponse plus quantitative pour la question 3 :

- Tant que le précipité n'apparaît pas, s reste constant. L'argent est uniquement présent sous forme Ag^+ à la concentration c , on a donc $s = \frac{1}{2}c$ et $\log(s) = \log(c) - \log(2) = -1,3$. Le précipité apparaît pour $[\text{SO}_3^{2-}]^* c^2 = K_s$ soit $\log([\text{SO}_3^{2-}]^*) = -2\log(c) - \text{p}K_s = -11,8$.
- Une fois cette valeur dépassée, le précipité existe mais on peut faire l'approximation que l'argent est présent en solution presque uniquement sous la forme Ag^+ . On a alors $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}^+]$. Comme le précipité est présent, le système est à l'équilibre et on a $K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_3^{2-}]$ soit $\log(K_s) = 2\log(2s) + \log([\text{SO}_3^{2-}])$ et donc $\log(s) = -\frac{1}{2}\text{p}K_s - \log(2) - \frac{1}{2}\log([\text{SO}_3^{2-}])$. La courbe de solubilité doit avoir l'allure d'une droite de pente $-1/2$, ce que l'on retrouve bien sur la figure.
- Ensuite, lorsque la concentration en sulfite devient suffisamment grande, le précipité est en grande partie repassé en solution aqueuse, sous forme $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. En supposant maintenant $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] \gg [\text{Ag}^+]$, on a alors $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]$. Le précipité étant toujours présent, l'équilibre de la réaction de redissolution donne $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2 = K' [\text{SO}_3^{2-}]^3$ soit en passant au logarithme $2\log(2s) = \log(K') + 3\log([\text{SO}_3^{2-}])$ ou encore $\log(s) = -\frac{1}{2}\text{p}K' - \log(2) + \frac{3}{2}\log([\text{SO}_3^{2-}])$. On trouve une droite de pente 1,5 qui correspond bien à la courbe donnée.
- Enfin, lorsque $[\text{SO}_3^{2-}]$ devient très grand, il n'y a plus de précipité en solution. On a rupture de l'équilibre de redissolution, tout l'argent se retrouve en solution sous la forme $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ et la réaction n'avance plus. On retrouve $s = c_{\text{ste}} = c/2$ et $\log(s) = \log(c) - \log(2) = -1,3$. La disparition du précipité arrive pour $K' = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]^3} \simeq \frac{c^2}{[\text{SO}_3^{2-}]^3}$ soit $[\text{SO}_3^{2-}]^{*3} = \frac{c^2}{K'}$ et en passant au logarithme $\log([\text{SO}_3^{2-}]^*) = \frac{1}{3}(2\log(c) + \text{p}K') = \frac{-2-3,6}{3} = -1,9$.
- L'intersection entre les 2 asymptotes obliques est donnée par

$$-\frac{1}{2}\text{p}K_s - \log(2) - \frac{1}{2}\log([\text{SO}_3^{2-}]) = -\frac{1}{2}\text{p}K' - \log(2) + \frac{3}{2}\log([\text{SO}_3^{2-}])$$

soit

$$\log([\text{SO}_3^{2-}]^3) = \frac{1}{4}(\text{p}K' - \text{p}K_s) = \frac{-3,6 - 13,8}{4} = -4,35$$