

CTM – TD 5

Réactions de précipitation et de dissolution

I - Dissolution d'un sel

Une solution saturée en hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ présente un pH de 9,2 à 298 K.

1. Calculer la solubilité s de cet hydroxyde.
2. Calculer son produit de solubilité K_s .

II - Calculs de solubilité

1. Déterminer la solubilité du chlorure d'argent, sel très peu soluble dont la constante de solubilité est $K_s = 1,9 \cdot 10^{-10}$:
 - (a) dans l'eau pure ;
 - (b) dans une solution d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.
2. Déterminer la solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans l'eau pure.
On donne : $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-12}$.

III - Séparation du cuivre et du cobalt

D'après Banque PT 2010 Épreuve C – Chimie

Il s'agit de traiter une solution de sulfates de cuivre et de cobalt pour séparer les ions de ces deux métaux. On procède par précipitation sélective des hydroxydes métalliques.

On considère un cation métallique M^{2+} dont l'hydroxyde métallique $\text{M}(\text{OH})_2$ est de constante de solubilité K_s .

1. Exprimer la solubilité s de l'hydroxyde métallique en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et p_s en fonction du pH.
2. Déterminer les diagrammes d'existence des deux hydroxydes en fonction du pH.
On travaille dans une solution initiale avec $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en Cu^{2+} et $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en Co^{2+} . On donne : hydroxyde de cuivre : $pK_{s1} = 18,8$; hydroxyde de cobalt : $pK_{s2} = 14,8$.
3. Montrer qu'il existe une zone de pH dans laquelle il est possible de précipiter 99,9% du cuivre sans précipiter plus de 0,1% du cobalt, à partir de la solution initiale précédente.

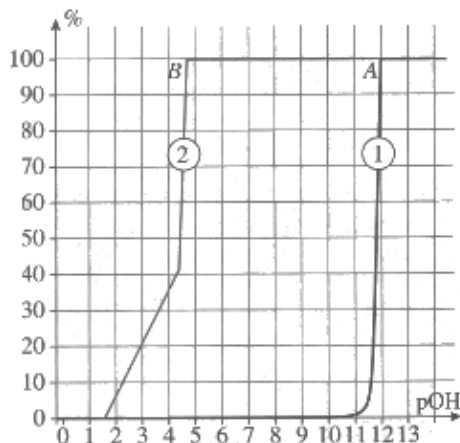
IV - Précipitation compétitive

En présence d'ions hydroxydes HO^- , les ions magnésium (II) donnent un précipité blanc d'hydroxyde de magnésium (II) et les ions mercure (II) donnent un précipité orangé d'hydroxyde de mercure (II). Lorsqu'on ajoute une solution de nitrate de mercure (II) (sel très soluble) à une solution contenant un précipité blanc d'hydroxyde de magnésium (II), la phase solide se colore immédiatement en orange.

1. Que peut-on conclure de ces observations ?

On représente sur la figure ci-contre la simulation de l'ajout d'une solution d'ions hydroxydes à une solution équimolaire en ions Mg^{2+} et Hg^{2+} , toutes deux à la concentration initiale $c = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Les courbes tracées représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de $p\text{OH} = -\log[\text{HO}^-]$.

2. Identifier les deux courbes tracées.
3. Que représentent les points anguleux A et B ?



- En déduire les valeurs des produits de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (noté K_{s1}) et $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (noté K_{s2}). On négligera tout phénomène de dilution.
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute des ions Hg^{2+} à un précipité d'hydroxyde magnésium (II).

Données : coordonnées des points A et B dans le plan ($\%$, pOH) : $A(100; 12, 0)$; $B(100; 4, 50)$.

V - Détermination d'un produit de solubilité par conductimétrie

La conductivité d'une solution saturée de chlorure d'argent est $\sigma = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ tandis que celle de l'eau pure est égale à $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$. En admettant que la différence de conductivité entre l'eau pure et la solution saturée de chlorure d'argent est attribuée aux ions chlorure et argent issus de la dissolution du solide, et que les conductivités molaires des ions λ_i sont assimilables aux conductivités molaires à dilution infinie λ_i^0 , déterminer la valeur numérique du produit de solubilité du chlorure d'argent.

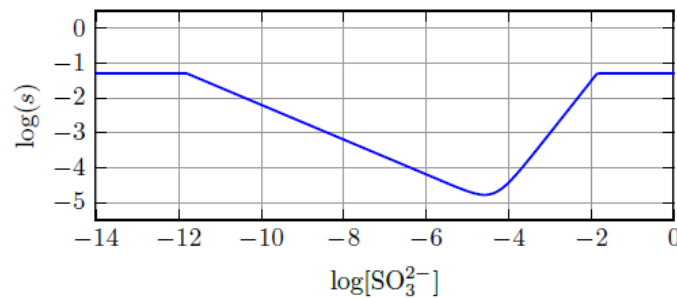
Données : $\lambda_{\text{Ag}^+}^0 = 61,92 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ et $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,34 \text{ Scm}^2/\text{mol}$.

VI - Précipitation et redissolution

En solution, les ions argent Ag^+ donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ de produit de solubilité $\text{p}K_s = 13,8$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout par formation de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}(\text{aq})$. On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

- Écrire l'équation de dissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ en ses ions constitutifs Ag^+ et SO_3^{2-} . Exprimer sa constante d'équilibre.
- Écrire l'équation de réaction associée à la redissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}(\text{aq})$ en présence d'un excès d'ions sulfite. Exprimer la constante d'équilibre associée K' , valant numériquement $K' = 10^{3,6}$.

On note $s = \frac{1}{2} ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}])$ la solubilité du sulfite d'argent en solution. On représente ci-dessous son évolution en fonction de $\log([\text{SO}_3^{2-}]/c^\circ)$ obtenue pour une solution contenant une concentration totale en argent $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.



- Interpréter qualitativement la courbe obtenue. On raisonnera en considérant qu'on ajoute progressivement une solution contenant les ions sulfite à une solution contenant initialement uniquement les ions Ag^+ à la concentration c .

On dispose de deux flacons contenant

- pour l'un, une solution A de sulfite de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$) de concentration $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
- pour l'autre, une solution B de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à la même concentration $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

À 10 mL de solution B on ajoute quelques gouttes de solution A . La quantité d'ions sulfite ajoutée est estimée à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$. Il apparaît un trouble blanc dans la solution.

- Montrer à l'aide du critère de précipitation que le précipité de sulfite d'argent se forme. Calculer sans tenir compte de la redissolution la quantité de matière de précipité formé et la concentration à l'équilibre des ions Ag^+ et SO_3^{2-} .
- On veut pour finir montrer que la redissolution est bien négligeable dans la transformation précédente¹. Calculer la concentration en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ dans la solution. Commenter la valeur trouvée.

1. En d'autres termes, on souhaite ici vérifier que la réaction de précipitation est bien la réaction prépondérante pour décrire la transformation.