

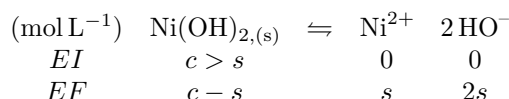
## Correction CTM – TD 5

## Réactions de précipitation et de dissolution

## Méthodes, compétences et savoirs-faire

## 1 - Dissolution d'un sel

1. On a :



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

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

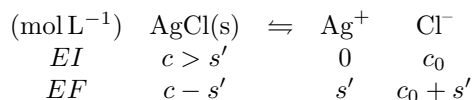
$$2. \quad K_s = 4s^3 = \frac{1}{2} 10^{3(\text{pH}-\text{p}K_e)} = 2 \cdot 10^{-15}$$

## 2 - Calculs de solubilité

1. Solubilité du chlorure d'argent :

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

(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  $s' \approx \frac{K_s}{c_0} = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .

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

## I - 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

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

2. On note les concentrations de travail en ion  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  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 :

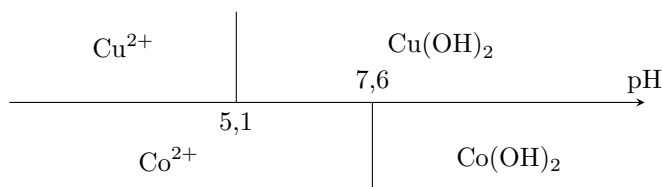
$$\text{Pour le cuivre : } \boxed{([\text{H}_3\text{O}^+]_1^*)^2 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0 K_e^2}{K_{s1}}}$$

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

et donc :

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

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



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 :

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

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 :

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

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

## II - 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 :  $K_s = s^2$ .

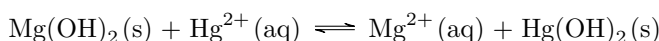
Il faut ici bien faire attention à être très rigoureux dans l'utilisation des unités, le plus simple pour être sûr d'utiliser un système cohérent étant de revenir aux unités SI. Les conductivités seront exprimées en  $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$  et les concentrations en  $\text{mol m}^{-3}$ .

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  $\text{p}K_s = 10,1$ .

## III - 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  $\text{HO}^-$  en solution, il faut lire la courbe de droite à gauche ( $[\text{HO}^-]$  augmente donc  $\text{pOH}$  diminue).

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

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

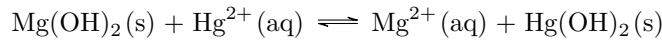
B est le point de saturation en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de la solution :

- 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.

## IV - Précipitation et redissolution

1.  $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ . À l'équilibre  $K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2 [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$ .

2.  $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) + 3\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}(\text{aq})$ . À l'équilibre  $K' = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]^3}$ .

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  $s$ .

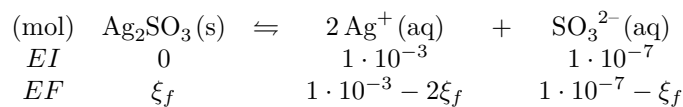
4. On connaît la quantité de matière  $n_0$  apportée en ions sulfite, on peut en déduire aisément la concentration initiale :  $[\text{SO}_3^{2-}]_i = \frac{n_0}{V_B} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

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 masse<sup>1</sup> :

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

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  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^+$ . 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  $[\text{SO}_3^{2-}]^* = \frac{c^2}{K'}$  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

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