

TP3 Chimie des Solutions

Précipitation sélective : application à la séparation de cations en solutions aqueuse

MENARD Alexandre
VIEILLEDENT Florent

19 février 2023

Introduction

Dans ce travail pratique on cherche à déterminer si on peut séparer les ions Cu_{2+} et Mn_{2+} en effectuant une précipitation sélective. On détermine le pKs des hydroxydes de cuivre et de manganèse en utilisant un dosage pH-métrique avec de la soude.

1 Montage expérimental

On pèse $m_{Cu} = 241 \pm 1$ mg de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ et $m_{Mn} = 214 \pm 1$ mg de $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (l'incertitude est donnée par la balance de précision). On transfère ces solides dans une fiole jaugée de 100 mL. On ajoute un peu d'eau distillée puis 10 mL d'acide nitrique à 0.1 mol/L avec une éprouvette. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On transfère notre solution dans un bécher en s'assurant de ne pas perdre de solution. Il ne faut pas ajouter trop d'eau distillée lors du transfert, les calculs des pKs étant dépendants de la concentration en cations. On dose notre solution en versant de la soude de concentration 0.15 mol/L à l'aide d'une burette graduée tous les millilitres. On note le pH donnée par le pH-mètre en fonction du volume de soude versée.

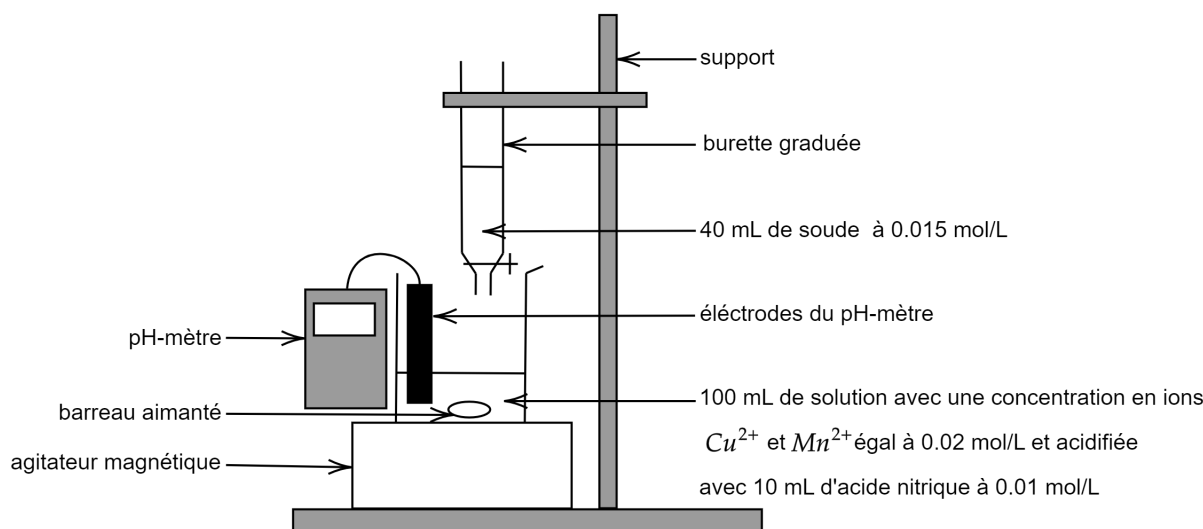


FIGURE 1 – Schéma du montage expérimental du dosage des cations par de la soude

On effectue une deuxième expérience où on pèse $m_{Cu} = 26 \pm 1$ mg de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ et $m_{Mn} = 20 \pm 1$ mg de $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. On transfère ces solides dans 2 béchers séparés où on verse environ 10 mL d'eau distillée. On rajoute ensuite dans chacun des béchers environ 10 mL d'une solution tampon de pH 6.5.

2 Résultats

On trace la courbe du pH en fonction du volume de soude versé.

On observe que la solution devient rapidement jaune, avant le premier saut de pH. On observe un précipité noir au début du saut de pH. Entre les deux sauts de pH la solution se trouble et prend une couleur verte. On trouve un premier pH_1 de précipitation entre 5.8 et 6.1 et un deuxième pH_2 entre 8.5 et 9.3. La justification pour la détermination de ces pH est donnée dans la section suivante.

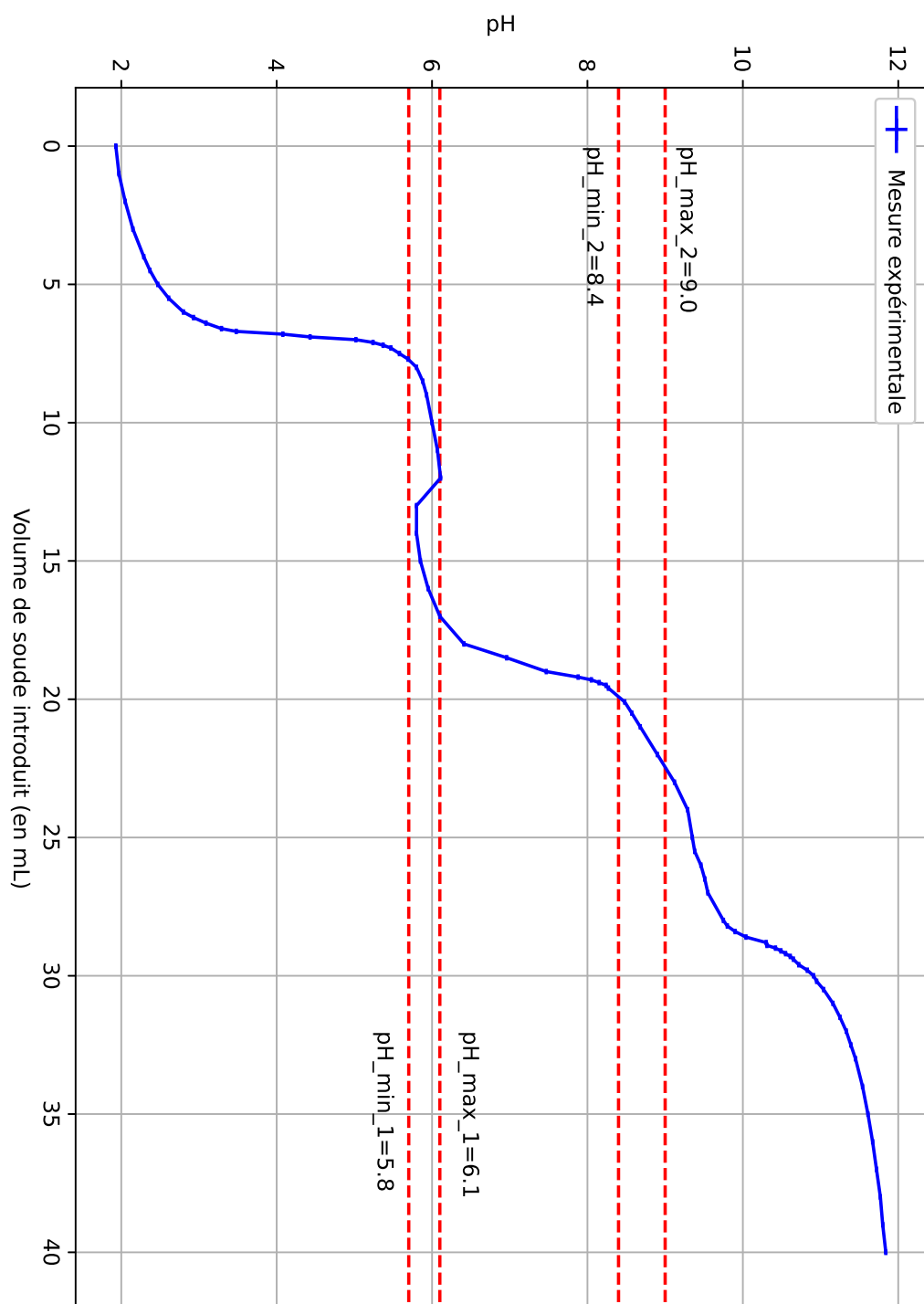
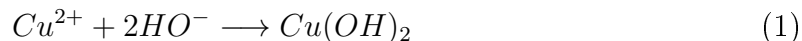


FIGURE 2 – Courbe du pH en fonction du volume de soude versé

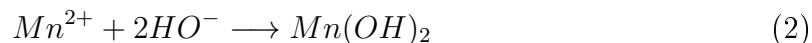
Pour la deuxième expérience on observe la formation d'un précipité blanc dans le bécher contenant les ions Cu^{2+} . La solution contenant des ions Mn^{2+} se trouble mais on observe pas de précipitation.

3 Interprétation des observations et résultats

Il y a principalement 3 réactions qui ont lieu lors du dosage. La réaction de précipitation de l'hydroxyde de cuivre(II) :



La réaction de précipitation de l'hydroxyde de manganèse(II) :



La dernière est la réaction de neutralisation de l'acide nitrique :



Le premier saut de pH est dû à la réaction de neutralisation entre l'acide nitrique et la soude. Il est coupé par la précipitation d'un premier hydroxyde. Le pH_1 en haut du saut est donc le pH de début de précipitation d'un hydroxyde. On utilise la même logique pour le deuxième saut de pH. La courbe de pH est censée être plate après le début de précipitation. Ce n'est pas le cas dans notre dosage, cela pourrait être dû au fait qu'on n'a pas attendu assez longtemps après avoir ajouté la soude, ce qui fait que le pH n'a pas eût le temps de se stabilisé. On prend alors un pH minimum et un pH maximum pour avoir une incertitude sur les pH de précipitation. On détermine graphiquement ces pH en regardant les endroits sur les deux premiers sauts où le pH arrête d'augmenter rapidement.

On calcule donc :

$$\begin{array}{ll} pH_1 = \frac{pH_{max1} + pH_{min1}}{2} & \Delta pH_1 = \frac{pH_{max1} - pH_{min1}}{2} \\ pH_1 = \frac{5.8 + 6.1}{2} = 5.95 & \Delta pH_1 = \frac{6.1 - 5.8}{2} = 0.15 \\ pH_2 = \frac{pH_{max2} + pH_{min2}}{2} & \Delta pH_1 = \frac{pH_{max2} - pH_{min2}}{2} \\ pH_1 = \frac{9.0 + 8.4}{2} = 8.4 & \Delta pH_1 = \frac{9.0 - 8.4}{2} = 0.3 \end{array}$$

On a donc $pH_1 = 6.0 \pm 0.2$ et $pH_2 = 8.4 \pm 0.3$

On a observé que l'hydroxyde de cuivre(II) précipitait à un pH de 6.5 mais pas celui de manganèse. On en déduit donc que le pH_1 correspond au pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cuivre(II).

Le troisième saut de pH nous donne l'équivalence entre un cation et la soude. La chute de pH vers 12 mL n'est pas expliqué par nos équations chimiques, l'ajout d'une base

n'est pas censé diminuer le pH. Cela est peut-être dû à la formation d'un précipité qui se dépose sur les électrodes du pH-mètre, ce qui perturbe la mesure.

On calcule la concentration en Cu^{2+} et Mn^{2+} dans la solution :

$$\begin{aligned} C_{Cu^{2+}} &= \frac{m_{Cu}}{M_{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O} \times V} & C_{Mn^{2+}} &= \frac{m_{Mn}}{M_{Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O} \times V} \\ C_{Cu^{2+}} &= \frac{0.241}{241.60 \times 0.1} & C_{Mn^{2+}} &= \frac{0.214}{214.98 \times 0.1} \\ C_{Cu^{2+}} &= 9.975 \text{ mmol/L} & C_{Mn^{2+}} &= 9.996 \text{ mmol/L} \end{aligned}$$

On calcule les incertitudes associées :

$$\begin{aligned} \Delta C_{Cu^{2+}} &= C_{Cu^{2+}} \times \left(\frac{\Delta m_{Cu}}{m_{Cu}} + \frac{\Delta V}{V} \right) & \Delta C_{Mn^{2+}} &= C_{Mn^{2+}} \times \left(\frac{\Delta m_{Mn}}{m_{Mn}} + \frac{\Delta V}{V} \right) \\ \Delta C_{Cu^{2+}} &= 9.975 \times \left(\frac{1}{241} + \frac{0.1}{100} \right) & \Delta C_{Mn^{2+}} &= 9.996 \times \left(\frac{1}{214} + \frac{0.1}{100} \right) \\ \Delta C_{Cu^{2+}} &= 0.05 \text{ mmol/L} & \Delta C_{Mn^{2+}} &= 0.06 \text{ mmol/L} \end{aligned}$$

On a donc $C_{Cu^{2+}} = 9.98 \pm 0.05 \text{ mmol/L}$ et $C_{Mn^{2+}} = 1.00 \pm 0.06 \text{ mmol/L}$.

On utilise ensuite la relation qui relie le pH de début de précipitation au pKs :

$$pH = pK_e - \frac{1}{2}(pK_s + \log C_0) \implies pK_s = 2(pK_e - pH) - \log(C_0) \quad (4)$$

On calcule pour nos valeurs :

$$\begin{aligned} pK_{sCu} &= 2(pK_e - pH_1) - \log(C_{Cu^{2+}}) & pK_{sMn} &= 2(pK_e - pH_2) - \log(C_{Mn^{2+}}) \\ pK_{sCu} &= 2(14 - 6) - \log(9.98 \times 10^{-3}) = 18 & pK_{sMn} &= 2(14 - 8.4) - \log(1.00 \times 10^{-2}) = 13.2 \end{aligned}$$

Pour les incertitudes, on commence par calculer les incertitudes sur $\log(C_0)$:

$$\begin{aligned} \Delta \log(C_0) &= \left(\frac{\Delta C_0}{\ln(10) \times C_0} \right) \implies \\ \Delta \log(C_{Cu^{2+}}) &= \frac{0.05}{\ln(10) \times 9.98} = 0.002 & \Delta \log(C_{Mn^{2+}}) &= \frac{0.06}{\ln(10) \times 10} = 0.003 \end{aligned}$$

On peut maintenant calculer l'incertitude sur pKs :

$$\begin{aligned} \Delta pK_s &= 2 \times \Delta pH + \Delta \log(C_0) \implies \\ \Delta pK_{sCu} &= 2 \times 0.2 + 0.002 = 0.4 \\ \Delta pK_{sMn} &= 2 \times 0.3 + 0.003 = 0.6 \end{aligned}$$

Conclusion

Dans ce travail pratique on a déterminé le pKs de deux hydroxydes : $pK_{sCu} = 18 \pm 0.4$ et $pK_{sMn} = 13.2 \pm 0.6$. Cela semble cohérent avec le données trouvées [ici](#) annonce $pK_{sCu} = 18.8$ et $pK_{sMn} = 13.3$. Nos incertitudes ne permettent pas d'expliquer la différence avec la valeur théorique. Nous avons peut-être sous estimé nos incertitudes, il faudrait refaire le dosage en attendant plus longtemps que le pH se stabilise et en ayant une agitation forte pour que le moins de précipité possible ne se dépose sur les électrodes.