CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

2020-2021

TD nº4: Réactions de précipitation / dissolution

Exercice 1: Produit de volubilité et condition de précipitation.

1. Clalculons d'abord la masse molaire de l'arséniate de cuivre (II) Guz(AsOu)2: $M(Gu_3(AsO_4)_2) = 3M(Gu) + 2M(As) + 8M(O) = 3 \times 63,5 + 2 \times 75,0 + 8 \times 16,0 = 468,5 q mol-1$ Soient s la solubilité molaire (en mol. L-1) et sm la solubilité massique (en g. l-1) de l'arséniate de cuivre: $s = \frac{sm}{M(Gu_3(AsO_4)_2)} = \frac{1.74}{468,5} = \frac{3.71.40^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}}{3.71.40^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}} = s$

Considérons la dissolution de n moles de Cuz (AsO4) 2 dans l'eau pure pour 1,0 L de solution:

$$\frac{\text{Cu}_{3}(\text{AsO}_{4})_{2(s)} = 3 \text{ Cu}^{2\theta}_{(aq)} + 2 \text{ AsO}_{4}^{3\theta}_{(aq)}}{\text{E.I.}} \qquad 0 \qquad 0$$
E.f. $m = 0 \qquad 0$

 $K_{S} = \left(\frac{(24)^{3} (24)^{3} (44)^{3}}{(44)^{3}} \left(\frac{3}{4} \right)^{2} \right)^{2} = \left(\frac{3}{4} \right)^{3} \left(\frac{2}{4} \right)^{2} = \left(\frac{3}{4} \right)^{3} \left(\frac{2}{4}$

2.a.
$$[G_{1}^{24}]_{0} = \frac{C_{1}.V_{1}}{V_{1}+V_{2}} = \frac{A_{1}6.10^{-2} \times 10}{10+40} = 3_{1}2.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[A_{1}0V_{1}^{36}]_{0} = \frac{C_{2}V_{2}}{V_{1}+V_{2}} = \frac{2_{1}0.10^{-2} \times 40}{10+40} = 1_{1}6.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

D'où le quotient néactionnel $a = [Cu^{2\theta}]_0^3 [A_50_4^{3\theta}]_0^2 = (3,2.10^{-3})^3 \times (1,6.10^{-2})^2 = 8,4.10^{-12}$ a < ks donc il m' y a pas de précipitation .

2.6.
$$[Cu^{2\theta}]_{o}^{2} = \frac{C_{1}^{2}V_{1}}{V_{1}+V_{2}} = \frac{8_{1}0.10^{-2}\times10}{10+40} = 1_{1}6.10^{-2} \text{ mol.} L^{1}$$

Puis Q' = $[Cu^{2\theta}]_{o}^{2}$ [$A_{5}O_{4}^{3\theta}]_{o}^{2} = (1_{1}6.10^{-2})^{3} (1_{1}6.10^{-2})^{2} = (1_{1}6.10^{-2})^{5} = 1_{1}0.10^{-3}$
Q>Ks dent il y a précipitation.

Exercice 2: Mélange d'halogénures d'argent

1. Pour Agel / (e^{θ}) la frontière d'excistance du solide est donnée par $K_{\delta}(Agel) = (Ag^{\theta})(Q^{\theta})$ $K_{\delta}(Agel) = (Ag^{\theta})(Q^{\theta}) + \log C_{\delta}$ $K_{\delta}(Agel) = (Ag^{\theta})(Q^{\theta}) + \log C_{\delta}$

Pour AgBr 18n^T, la frontière d'existence du solide est donnée par $K_{\delta}(AgBr) = (Ag^{2})(Br^{0})$ $K_{\delta} = (Ag^{D})(C_{2})(C_{2})$ soit $pK_{\delta} = pAg - log(C_{2})$ puis $pAg = pK_{\delta}(AgBr) + log(C_{2})$. A.N.: pAg = 12,3 + log(0,200) = 11,6

Quand pAg diminue, i.e. (Ag®) augmente, AgBr se forme puis AgCl.

- 2. · A' V=0, pAg n' est pas défini
 - À la première goutte de nitrate d'argent versée, $V = \frac{1}{20} = 0.05 \text{ mL}$ [Ag[®]], = $\frac{C \cdot V}{V_0 + V} = \frac{1.00 \times 0.05}{1.00 + 0.05} = 5.0.10^{-4} \text{ mol.} L^{-1}$

 $\begin{aligned} &\mathcal{Q} = \lceil Ag^{\mathfrak{D}} \rceil_{0} \lceil Bn^{\mathfrak{D}} \rceil_{0} = 5,0.10^{-4} \times 0,200 = 1,0.10^{-4} \times \text{KalAgBn}) = 10^{-12,3} \\ &\text{denc des la première goutte de nitrate d'argent ajoutée, AgBn prácipite. Calculons pAgo.} \\ & \lceil Ag^{\mathfrak{D}} \rceil_{eq} = \frac{\text{Ka}(AgBn})_{C2} = \frac{10^{-12,3}}{0,200} = 2,51.10^{-12} \, \text{mol.} \, L^{-1} \, d' \text{où pAgo} = 11,6 \end{aligned}.$

• $V < V_{E1}$: desage de Bn^{Θ} relon ℓ' équation $Ag^{\Theta}(aq) + Bn^{\Theta}(aq) = AgBn(s)$ $[A^{\Theta}] = \frac{Ks(A_{1}B_{1})}{\lceil B_{1}\Theta \rceil} \text{ can } \ell' \text{ équilibre est atteint après chaque ajout d'ions } Ag^{\Theta}.$

$$[\beta_1^{\Theta}] = [\beta_1^{\Theta}]_0 - [\beta_1^{\Theta}] \text{ consommé} = \frac{C_2 V_0 - CV}{V_0 + V_0}$$

puis pAg = - log Kn(AgBn) + log (Br8) = pKn (AgBn) + log (2Vo-CV = pAg

On peut reformuler en tenant compte de la relation à l'équivalence $CV_{E1} = G_2V_0$ pour faire apparaître V_{E1} :

• V= Ver La ralation à l'équivalence $C_2V_0 = CV_{E1}$ donne $V_{E1} = \frac{C_2V_0}{C} = \frac{O_1200 \times 100}{1,00} = 20,0 \text{ mL}$ Gus les ions B_1^{\oplus} ayant été consommés, on utilise $K_0(A_3(L) = \lceil A_3^{\oplus} \rceil \lceil (L^{\oplus}) \rceil$ pour calculer pAg.

$$pAg = pK_0 (Ag(l) + log \Gamma(l^G) = pK_0 (Ag(l) + log \frac{C_4V_0}{V_0 + V_{E1}})$$
A.N.: $pAg = 9.8 + log \frac{0.100 \times 100}{100 + 20.0} = \boxed{8.7 = pAg}$

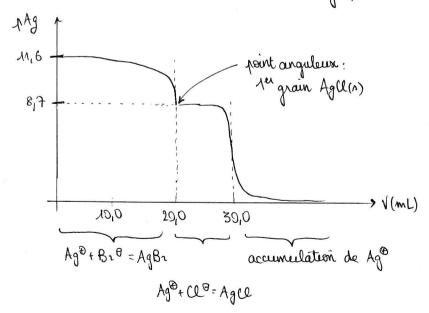
• $V_{E1} < V < V_{E2} : desage de (QG selon l'équation <math>Ag^{\Theta}(aq) + QG(aq) = AgCl_{(A)}$ $\Gamma Ag^{\Theta}) = \frac{K_0(AgQ)}{\Gamma(QG)} car l'équilibre est atteint après chaque ajout d'unis <math>Ag^{\Theta}$.

Reformulons pour faire apparaître Vez en tenant compte de la relation à l'équiralence C (Vez-Ver) = C1Vo :

N=VE2 La relation à l'équivalence $C(VE_2-VE_1)=C_1V_0$ d'aû $VE_2=VE_1+\frac{C_1V_0}{C}$ A.N.: $VE_2=20_10+\frac{O_1100\times100}{1_100}=\overline{30_10}$ mL = VE_2 .

Quand tous les CE sont consommés, $Ag^{\oplus}_{\Lambda'}$ accumule dans le bécher $FAg^{\oplus}_{\Lambda \to +\infty}$ $C=1_100$ md. L^{-1} d'aù $Ag^{\oplus}_{\Lambda \to +\infty}$.

Rassemblors les données calculées sur un graphe:



Si C, et Cz étaient inconnues, on les déterminerait en lisant les volumes équivalents sur la courbe de titrage et on exploiterait les relations aux équivalence:

$$C_2V_0 = CV_{E_1} = 7$$
 $C_2 = \frac{CV_{E_1}}{V_0}$
 $C(V_{E_2}-V_{E_1}) = C_1V_0 = 7$ $C_1 = \frac{C(V_{E_2}-V_{E_1})}{V_0}$.

3. Pour obtanir un précipité abolument pur, il faut resser d'ajouter les ions Ag^{\oplus} avant la première équivalence. Le bécher contient alors AgBr pur.

$$m(AgBr) = m(Br^{G})_{0} - m(Br^{G})_{restant} = C_{2}.V_{0} - m(Br^{G})_{restant}$$

$$\rho = \frac{m(A_9B_7)}{m(A_9B_7)_{max}} = \frac{C_2V_0 - n(B_76)_{nextant}}{C_2V_0} = 1 - \frac{m(B_76)_{nextant}}{C_2V_0} = 1 - \frac{3.0 \cdot 10^{-5}}{0.200 \times 0.100} = 99.85\% = \rho$$

Exercice 3: Citage d'aluminium en solution

- **1.** (a) ook la courbe de titrage pH = f(V)
 - 2) est la combe de répartition de Al^{3+} (majoritaire en milieu acide).
 - 3) est la courbe de répartition de AP(OH), (majoritaire en milieu basique).
- 2. AB: H300 (aq) + H00 (aq) = 2 H20(e)
 - BC: Al3+ (a4) + 3 H06 (a9) = AfloH)31s) quand % (M3+) diminue.
 - CD: Al(OH)3(A) + HOO (up) = Al(OH)4 (ap) quand % (Al(OH)40) augments.
- 3. L'ha rève équivalence (en B), on a litré tout l'acide chlorhydrique:

$$C_1.V_0 = C.V_{En}$$
 d'où $C_1 = C.\frac{V_{En}}{V_0} = 0,100 \times \frac{20}{100} = \boxed{2,0.10^{-2} \text{ mol.} C^1 = C_1}$

À la 2° équivalence (en c), on a titré les sons Al34 depuis la 1 èce équivalence:

$$3.C_2.V_0 = C(V_{E2}-V_{E1})$$
 d'ai $C_2 = C.\frac{V_{E2}-V_{E1}}{3V_0} = 0,100 \times \frac{11,0-2,0}{3\times10,0} = 3,0.10^{-2} \text{ mol. } L^1 = C_2$

4. Plaçons nous au point B. Il s'agit d'un point anguleux qui caracterise ici l'apparition du 1er grain de solide AllOH)318).

$$[A(3+)] = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_{E_1}} = \frac{3.0 \cdot 10^{-2} \times 10.0}{10.0 + 2.0} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\eta H_8 = 3.8 \text{ d'ai} \quad (H0^{\Theta}) = \frac{K_e}{(H_30^{\Theta})} = \frac{K_e}{10^{-9}H_8} = \frac{10^{-14}}{10^{-3.8}} = 10^{-40.2} \text{ mol. l}^{-1}$$

Pais
$$K_s = \frac{(A(34)(400)^3}{(C^\circ)^4} = 613.40^{-33}$$
 pais $AK_s = 32$

Plaçons-mones au point D. Cle point anguleux correspond à la disparition de Al(OH)318) et à la fin de la formation du complexe Al(OH)4.

$$\beta = \frac{\Gamma A (10H)^{\frac{1}{6}}}{\Gamma A (10H)^{\frac{1}{6}}} = \frac{\Gamma A (10H)^{\frac{1}{6}}}{\Gamma A (10H)^{\frac{1}{6}}}$$

Gr
$$[A(0H)_{ii}^{ij}] = \frac{c_2 V_0}{V_0 + V_0} = \frac{3.0.10^{-2} \times 10.0}{10.0 + 14.0} = 1.3.40^{-2} \text{ mol. } C^1$$

et [HDG] =
$$\frac{\text{Ke}}{10^{-11}} = \frac{10^{-11}}{10^{-11}} = 10^{-3} \text{ mod. L}^{-1}$$
 puis $\beta = \frac{1.3 \cdot 10^{-2}}{6.3 \cdot 10^{-33} \times 10^{-3}} = 2.1 \cdot 10^{33}$.

Exercice 4: Cyanuro d'argent

4. Ag (ag) + (N⁹(ag)) = Ag(N(n)) Le rolide re forme quand la rolubilité duminue i.e. $p(x) = -\log(x)$ augmente donc des point C vers le point M rachant que les valours élevées de p(N) correspondent à une faible concentration en CN⁹ donc à l'uon libre Ag[®]. Ag(N(n)) + CN⁹ (ag) = Ag(CN)²(ag) Le rolide re redinsent quand la rolubilité augmente i.e. pro duminue, du point M au point A.

$$\frac{Ag(CN)_{2}^{\mathcal{G}}(Qq)}{7.2} + \frac{Ag(CN)_{10}}{1} + \frac{Ag^{\mathcal{G}}(Qq)}{1} \rightarrow pCN$$

- Ag (CN) (n) apparaît pour p(CN)=14 et po=2 en ajoutant les sons $CN^{\frac{1}{2}}$ a une solution d'sons $Ag^{\frac{1}{2}}$, ce qui correspond à $[CN^{\frac{1}{2}}]=10^{-14}$ mol. L^{-1} et $[Ag^{\frac{1}{2}}]=10^{-2}$ mol. L^{-1} . $K_{0}=[Ag^{\frac{1}{2}}][CN^{\frac{1}{2}}]$ pour l'équation $Ag(CN)(n)=Ag^{\frac{1}{2}}(aq)+CN^{\frac{1}{2}}(aq)$ $A.N: K_{0}=10^{-2}\times10^{-14}=10^{-16}$ d'où $[K_{0}=16]$.
- 3. Par définition de la solubilité, $s = \lceil Ag^{\oplus} \rceil + \lceil Ag(CN)_2^{\oplus} \rceil$ Les constantes thermodynamiques du problème sont $K_s = \lceil Ag^{\oplus} \rceil \lceil (N^{\oplus}) \rceil$ et $\beta = \frac{\lceil Ag(CN)_2^{\oplus} \rceil}{\lceil Ag^{\oplus} \rceil \lceil (N^{\oplus})^2 \rceil}$ Pour AB, $\Lambda \cong \lceil Ag(CN)_2^{\oplus} \rceil = \lceil S(Ag^{\oplus}) \lceil (N^{\oplus})^2 \rceil = \lceil SK_s \lceil (CN^{\oplus}) \rceil = 10^{-5} \lceil (CN^{\oplus}) \rceil$ puis $\lceil \rho_0 = 5 + \rho \rceil \rceil$ soit une pente de +1.

 Pour CD, $\Lambda \cong \lceil Ag^{\oplus} \rceil = \frac{K_s}{\lceil (N^{\oplus}) \rceil}$ puis $\lceil \rho_s = \rho K_s \rho \rceil = 16 \rho \rceil \rceil$ soit une pente de -1.

4. Si en ajouté des ions CN^{Θ} à une solution d'ions Ag^{Θ} , pCN diminue et AgCN(n) se forme (perte de limpidité, apparition d'un précipité) avant de se redissoudre quand $Ag(CN)_2^{\Theta}$ se forme à son tous.

Exercice 5: Précipitation sélective

1. Dans 1,02 d'eau pure, n moles de Mg(OH) 2100 sont dissoutes pour atteindre la saturation.

$$Mg(OH)_{2(S)} = Mg^{2\theta}(\alpha q) + 2HO^{G}(\alpha q)$$
E.I. M O O

E.F. M-B A 2B

$$K_{0} = [M_{q}^{2}](H08)^{2} = (20)^{2} = 40^{3}$$

Comme
$$(H9^{e}) = 2s$$
, on en déduit $s = \frac{[H9^{e}]}{2} = \frac{3.2.10^{-4}}{2} = 1.6.10^{-4} \text{ mol.} L^{-1}$

Puis
$$K_{s_2} = 4x^3 = 4x(1.6.10^{-4})^3 = 1.6.10^{-11}$$
 puis $\sqrt{K_{s_2} = 10.8}$.

2. Si 99 % du cobalt est sous forme de précipilé $Co(9H)_2$, alors 1% est sous forme libre Co^{2+} d'où $[Co^{20}_{(04)}] = 0,01 \times Co = 0,01 \times 10^{-2} = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

$$K_{0,1} = [G^{2\theta}][H0^{\theta}]^{2} = [G^{2\theta}] \frac{Ke^{2}}{[H_{3}0^{\theta}]^{2}} \text{ puis } (H_{3}0^{\theta}] = Ke \sqrt{\frac{[G^{2\theta}]}{K_{0,1}}}$$

$$A.N. : [H_{3}0^{\theta}] = 10^{-14} \sqrt{\frac{10^{-4}}{10^{-14}}} = 2,5.10^{-9} \text{ msl.} L^{1} \text{ et} \sqrt{\frac{[H_{3}0^{\theta}]}{[H_{3}0^{\theta}]}} = 4,0.10^{-6} \text{msl.} L^{1}$$

$$\boxed{\rho H = 8,6}.$$

3. Si 1% du magnerium est sous forme Mg (0H) $_2$, alors 99% est sous forme libre Mg $^{2+}$ d'ai [Mg $^{2\theta}$] = 0,99 G = 9,9. $^{2+}$ md. L-1

4. Pour 8,6 < pH < 9,6 les conditions sont réunies pour précipiter 99% du cobalt sans précipiter plus de 1% du magnérium.

Exercice 6: Tolubilité du $O_{2(3)}$

1. La solubilité du dissigle de carbone est définie par :

Les constantes thermodynamiques associées aux équilibres impliquant le disayde de carbone ront définies par:

$$\frac{K^{\circ}_{1}=\frac{\left[\Omega_{2}(\alpha_{1})\right]}{P_{\varpi_{2}}}; \quad K^{\circ}_{2}=\frac{\left[H_{2}\Omega_{3}\right]}{\left[\Omega_{2}(\alpha_{1})\right]}; \quad K^{\circ}_{3}=\frac{\left[H\Omega_{3}^{\circ}\right]\left[H_{3}\Omega^{\circ}\right]}{\left[H_{2}\Omega_{3}\right]}; \quad K^{\circ}_{4}=\frac{\left[\Omega_{3}^{2}\right]\left[H_{3}\Omega^{\circ}\right]}{\left[H\Omega_{3}^{\circ}\right]}$$

$$N = K^{3}_{1} P_{00_{2}} \left[1 + K^{9}_{2} + K^{9}_{2} \frac{K^{9}_{3}}{[H_{3}0^{0}]} + K^{9}_{2} \frac{K^{9}_{3}}{[H_{3}0^{0}]^{2}} K^{9}_{4} \right]$$
 (1)

3.
$$B = \frac{4}{44} = 0.16 \text{ mol. } L^{1}$$
 et $(H_30^{\oplus}) = 10^{-PH} = 10^{-515} \text{ mol. } L^{1}$

En inversant la formule de la question 1:

A.N.:
$$P \omega_2 = \frac{0.16}{4 + 2.51.10^{-3} + 2.51.10^{-3} \cdot \frac{4.22.10^{-7}}{10^{-5.5}} + 2.51.10^{-3} \cdot \frac{4.22.10^{-7}}{10^{-5.5}} \cdot 5.01.10^{-11} \cdot 3.39.10^{-2}$$

$$P \omega_2 = 4.7 \text{ bar}$$

4. Pour Par = 3,8.10-4 from et [H300] = 10-55 mol. L1, (1) donne s=1,3.10-5 mol. L1