## Problème chimie

**I-a-** La solution n'est pas saturée

- en Ag(OH) (s) si  $Q_{ra} = [Ag^+].[OH^-] < K_{sa}$
- en Cu(OH)<sub>2</sub> (s) si  $Q_{rb} = [Cu^{2+}] \cdot [OH^{-}]^{2} < K_{sb}$

Tout l'argent ou le cuivre est à l'état « libre » en solution sous forme d'ions  $Ag^+$  ou  $Cu^{2+}$  donc  $\left[Ag^+\right]_i = 10^{-2} \, \text{mol.L}^{-1}$  et et  $\left[Cu^{2+}\right]_i = 10^{-2} \, \text{mol.L}^{-1}$ .

On ajoute de la soude concentrée, soit des ions OH<sup>-</sup> ; la concentration en ions OH<sup>-</sup> à l'équilibre augmente au fur et à mesure de l'addition de soude.

D'après ce qui précède, la solution n'est pas saturée

• en Ag(OH) (s) si 
$$[Ag^+]_i$$
. $[OH^-] < K_{sa} \quad [OH^-] < \frac{K_{sa}}{[Ag^+]_i} \quad [OH^-] < 2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ 

soit si 
$$pOH > 5,7$$

• en Cu(OH)<sub>2</sub> (s) si 
$$[Cu^{2+}]_{i}.[OH^{-}]^{2} \le K_{sb} [OH^{-}] \le \sqrt{\frac{K_{sb}}{[Cu^{2+}]_{i}}}$$
  $[OH^{-}] \le 4,5.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  soit si  $POH > 8,35$ 

Le premier précipité qui apparaît est celui d'hydroxyde de cuivre de couleur bleue pour  $\lceil OH^- \rceil = 4,5.10^{-9} \ mol.L^{-1}$ 

**I-b-** Lorsque le précipité d'hydroxyde d'argent apparaît,  $\lceil OH^- \rceil = 2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et

$$\left[ \text{Cu}^{2+} \right] = \frac{\text{K}_{\text{sb}}}{\left[ \text{OH}^{-} \right]^{2}} = 5.10^{-8} \,\text{mol.L}^{-1}$$

Pratiquement tous les ions Cu(II) sont sous forme de précipité.

I-c-

- II- La solution S contient initialement en solution les ions :  $Cu^{2+}$  :  $n_2 = C_2 \cdot V_o$  ;  $Ag^{2+}$  :  $n_3 = C_3 \cdot V_o$   $H_3O^+$  :  $n_1 = C_1 \cdot V_o$  et  $NO_3^-$  :  $n = (C_1 + 2C_2 + C_3) \cdot V_o$  ; on ajoute de la soude, soit des ions  $OH^-$  et  $Na^+$ .
- II-a- Equations bilan des réactions se produisant :

$$\begin{array}{|c|c|c|c|}\hline R & H_3O^+ + OH^- = 2\,H_2O & K^o = 1/\,K_e = 10^{14}\\ R_{pa} & Ag^+ + OH^- = Ag(OH)(s) & K_{pa} = 1/\,K_{sa} = 10^{7,7}\\ R_{pb} & Cu^{2+} + 2\,OH^- = Cu(OH)_2(s) & K_{pb} = 1/\,K_{sb} = 10^{18,7}\\ \hline \end{array}$$

Ces trois réactions sont quasitotales. La première, R, se produit dès le début de l'ajout d'ions OH<sup>-</sup>. Les deux autres d'après I ne se produisent que lorsque  $Q_{ra}$  devient égal à  $K_{sa}$  et  $Q_{rb}$  égal à  $K_{sb}$ .

- II-b- Le premier précipité qui apparaît, d'après le test qui confirme les résultats de I, est celui d'hydroxyde de cuivre :  $A_1$  correspond à l'apparition de ce précipité et au début de  $R_{pb}$ .  $A_2$  correspond à l'apparition du précipité d'hydroxyde d'argent soit au début de  $R_{pa}$ .
- II c- Partie  $OA_1$  de la courbe : on se trouve en présence de R seule. En  $A_1$ ,  $pH \approx 5,5$ . On peut donc considérer que ce point correspond à l'équivalence du titrage de l'acide ( $pH_0 < 2$ :  $[H_3O^+]_0 > 10^{-2}$  mol. $L^{-1}$ , pour pH = 5,5,  $[H_3O^+] = 10^{-5,5}$  mol. $L^{-1}$ : pratiquement tous les ions  $H_3O^+$  ont été consommés ).
  - Partie  $A_1A_2$  de la courbe :  $R_{pb}$  précipitation de  $Cu(OH)_2$ ; en  $A_2$ , pour  $v_{e2}$ , on peut considérer que pratiquement tous les ions  $Cu^{2+}$  ont réagi. (voir I)
  - Partie A<sub>2</sub>E<sub>3</sub> de la courbe : R<sub>pa</sub> précipitation de Ag(OH).
  - Ensuite (  $v > v_{e3}$  ) excés de soude.

II-d-  $v = v_{e1}$ : équivalence du titrage de l'acide;

D'après l'équation bilan  $C_b.v_{e1} = C_1.V_o$ 

 $C_1 = 1,5.10^{-2} \,\text{mol.L}^{-1}$ 

 $v = v_{e2}$ : équivalence de  $R_{pb}$  qui a débuté pour  $v = v_{e1}$ . Le nombre de moles d'ions  $OH^-$  ayant réagi avec les ions  $Cu^{2+}$  est égal à  $C_b.(v_{e2} - v_{e1})$ .

D'après la stoechiométrie de  $R_{pb}$ :  $C_b \cdot (v_{e2} - v_{e1}) = 2.C_2 \cdot V_o$ 

 $C_2 = 2,5.10^{-2} \,\text{mol.L}^{-1}$ 

 $v = v_{e3}$ : équivalence de  $R_{pa}$  qui a débuté pour  $v = v_{e2}$ . Le nombre de moles d'ions  $OH^-$  ayant réagi avec les ions  $Ag^+$  est égal à  $C_b$ . $(v_{e3} - v_{e2})$ .

D'après la stoechiométrie de  $R_{pa}$  :  $C_b \cdot (v_{e3} - v_{e2}) = C_2 \cdot V_o$ 

 $C_3 = 4.10^{-2} \,\text{mol.L}^{-1}$ 

**II-e-** En A<sub>1</sub>: apparition du précipité  $Cu(OH)_2$ ; pH = 5.5

$$\begin{split} \left[OH^{-}\right] &= \frac{K_{e}}{\left[H_{3}O^{+}\right]} = 10^{-8.5} \ mol.L^{-1} \quad et \quad \left[Cu^{2+}\right] = \frac{C_{2}.V_{o}}{V_{o} + v_{e1}} = 2,17.10^{-2} mol.L^{-1} \\ soit \quad \left[K_{sb} = Q_{rb} = 2,2.10^{-19}\right] \qquad \boxed{pK_{sb} = 18,7} \end{split}$$

En  $A_2$ : apparition du précipité Ag(OH); pH = 8

$$\begin{split} \left[OH^{-}\right] = & \frac{K_{e}}{\left[H_{3}O^{+}\right]} = 10^{-6} \quad mol.L^{-1} \quad et \quad \left[Ag^{+}\right] = \frac{C_{3}.V_{o}}{V_{o} + v_{e2}} = 1,95.10^{-2} \, mol.L^{-1} \\ soit \quad \left[K_{sa} = Q_{ra} = 1,95.10^{-8}\right] \qquad \left[pK_{sa} = 7,7\right] \end{split}$$

III- Composition initiale de la solution :  $Cu^{2+}$  :  $n_{i,1} = 0,4$  mmol  $NO_3^-$  :  $n_{i,2} = 0,8$  mmol. On ajoute du solide Ag(OH) et on constate l'apparition d'un précipité bleu (d'hydroxyde de cuivre ).

III-a- Equation bilan:  $2 \text{Ag(OH)}(s) + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu(OH)}_2(s) + 2 \text{Ag}^+$ 

$$K^{\circ} = \frac{\left[Ag^{+}\right]^{2}}{\left[Cu^{2^{+}}\right]} = \frac{\left[Ag^{+}\right]^{2}.\left[OH^{-}\right]^{2}}{\left[Cu^{2^{+}}\right].\left[OH^{-}\right]^{2}} = \frac{K_{sa}^{-2}}{K_{sb}} = 10^{3,3} \qquad \text{avancement de } R \;\; \xi \approx \xi_{max}$$

III-b- A l'équilibre, on aura ( en mmol ) : 
$$n(Cu^{2^+})=0,4$$
 -  $\xi$   $n(Ag(OH))=0,5$  -  $2.\xi$   $n(Cu(OH)_2)=\xi$ 

Présence de solide Cu(OH)<sub>2</sub> : K<sub>sb</sub> vérifié :

$$[OH^{-}] = \sqrt{K_{sb} / [Cu^{2+}]} = 3,65.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$
  $pH = 14 - pOH = 5,6$ 

Vérification de la dissolution totale du précipité de Ag(OH) :

$$Q_{ra} = [Ag^{+}].[OH^{-}] = 1,8.10^{-10} < K_{sa}$$