

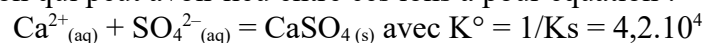
Correction activité S2 B.1 : Équilibre de précipitation

activité S2 B.1.1. Précipitation du sulfate de calcium

1°) Dissolution : $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ et $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

$$\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}]_0 = \frac{n_0}{V_T} = \frac{50 \times 0,30}{100} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Ca}^{2+}]_0 = \frac{n'_0}{V_T} = \frac{50 \times 0,20}{100} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction de précipitation qui peut avoir lieu entre ces ions a pour équation :



Il faut calculer $(Q_{\text{pr}})_0 = \left(\frac{C^\circ}{[\text{Ca}^{2+}]_0} \right) \left(\frac{C^\circ}{[\text{SO}_4^{2-}]_0} \right) = 67 < \frac{1}{K_s} = 4,2 \cdot 10^4 \Rightarrow$ il y a précipitation

2°) Il faut faire un tableau d'avancement en quantité de matière :

	$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	$= \text{CaSO}_{4(\text{s})}$	$K^\circ = 1/K_s = 4,2 \cdot 10^4$
EI (en mol)	$n'_0 = 0,010$	$n_0 = 0,015$	0	Quasi-totale
EF (en mol)	$\varepsilon \approx 0$	0,005	0,010	

en supposant que la réaction inverse est négligeable on peut écrire que :

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{n_0 - n'_0}{V_T} = \frac{50 \times 0,10}{100} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,05$$

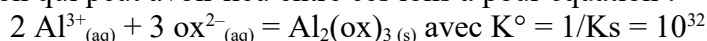
3°) La masse de précipité s'obtient alors : $m = n \times M = 0,010 (40 + 32 + 4 \times 16) = 1,3(6) \text{ g}$

activité S2 B.1.2. Condition de précipitation de l'oxalate d'aluminium

Dissolution : $\text{Na}_2(\text{ox}) \rightarrow 2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{ox}^{2-}_{(\text{aq})}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$

$$\Rightarrow [\text{ox}^{2-}]_0 = \frac{n}{V} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{V} \text{ et } [\text{Al}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction de précipitation qui peut avoir lieu entre ces ions a pour équation :



Il faut calculer $(Q_{\text{pr}})_0 = \left(\frac{C^\circ}{[\text{Al}^{3+}]_0} \right)^2 \left(\frac{C^\circ}{[\text{ox}^{2-}]_0} \right)^3$ et comparer à K°

a°) si $V = 500 \text{ mL}$; $[\text{ox}^{2-}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Al}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow (Q_{\text{pr}})_0 = 1,25 \cdot 10^{31} < K^\circ$
 $\Rightarrow$ précipitation de $\text{Al}_2(\text{ox})_{3(\text{s})}$: $[\text{ox}^{2-}]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

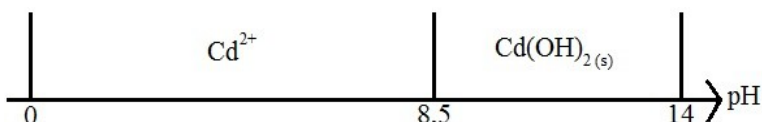
b°) si $V = 2,00 \text{ L}$; $[\text{ox}^{2-}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Al}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow (Q_{\text{pr}})_0 = 8,0 \cdot 10^{32} > K^\circ$
 $\Rightarrow$ pas de précipitation.

activité S2 B.1.3. Précipitation de l'hydroxyde de cadmium

1°) Diagramme d'existence en fonction du pH : $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$

à $\text{pH} < 8,5$ il n'y a pas de précipité

alors que $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ existe pour $\text{pH} > 8,5$



2°) À la limite de précipitation $\text{pH} = 8,5$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-8,5} = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

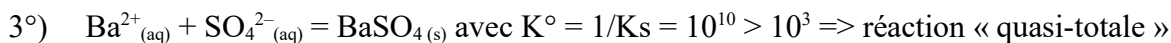
$$\Rightarrow [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = 10^{-5,5} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

or $[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Cd}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $K_s = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 [\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}} = 10^{-14}$ et $\text{p}K_s = 14$

activité S2 B.1.4. Titration conductimétrique du sulfate de baryum



2°) Montage expérimental de dosage classique avec burette graduée, agitateur, bêcher, conductimètre et cellule de conductimétrie.



4°) $n(\text{Ba}^{2+})_e = n(\text{SO}_4^{2-})_0 \Leftrightarrow C V_e = C_0 V_0$ et $C_0 = \frac{C \times V_e}{V_0} = \frac{0,050 \times 12,0}{100} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

5°) $(Q_{\text{pr}})_0 = \frac{1}{[\text{Ba}^{2+}]_0 [\text{SO}_4^{2-}]_0} = \frac{1}{\left(\frac{C \times V_{\text{goutte}}}{V_0}\right) \times C_0} = \frac{1}{\left(\frac{0,050 \times 0,05}{100}\right) \times 6,0 \cdot 10^{-3}} = 6,6 \cdot 10^6 < \frac{1}{K_s} = 10^{10}$

$\Rightarrow$ il y a donc précipitation de $\text{BaSO}_4(s)$ dès l'addition de la première goutte.

6°) La courbe $\sigma = f(V)$ est composée de deux segments de droites avant et après l'équivalence :

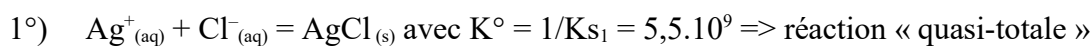
– pour $V < V_e$, on consomme les ions SO_4^{2-} par la réaction de dosage, mais pour 1 ion SO_4^{2-} qui réagit, on ajoute 2 ions Cl^- spectateurs ; la conductivité varie donc proportionnellement au terme $2 \times \lambda^\circ(\text{Cl}^-) - \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = -1,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$\Rightarrow$ segment de droite très légèrement décroissant ;

– pour $V > V_e$, la réaction de dosage est terminée, on ajoute 1 ion Ba^{2+} et 2 ions Cl^- spectateurs ; la conductivité varie donc proportionnellement au terme $2 \times \lambda^\circ(\text{Cl}^-) + \lambda^\circ(\text{Ba}^{2+}) = +28,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$\Rightarrow$ segment de droite fortement croissant.

activité S2 B.1.5. Titration par différence



Soit : $K_{s1} = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right) \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right) \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{pr}} = K_{s1}/[\text{Cl}^-]_0 = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

et $V_{\text{pr}} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{pr}}}{C_0} \times V_0 = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ mL} < 0,05 \text{ mL} = V_{\text{goutte}}$

donc le précipité se forme effectivement dès la première goutte versée.

À l'équivalence : $n(\text{Ag}^+)_e = n(\text{Cl}^-)_0 \Rightarrow V_e = \frac{C_0 \times V_0}{C_0} = V_0 = 20,0 \text{ mL}$

2°) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ apparaît à l'équivalence de la réaction de dosage des ions Cl^- par les ions Ag^+ .

Il se forme donc après $\text{AgCl}(s) \Rightarrow$ le volume de la solution vaut $V = V_0 + V_e = 2 V_0 = 40,0 \text{ mL}$.

Or : $K_{s2} = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right)^2 \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right) = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right)^2 C$ avec $C = \left(\frac{0,010}{2 \times V_0}\right) = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$

soit $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{K_{s2}}{C}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Les deux ions sont minoritaires, on est bien à l'équivalence.

