

EXTRAIRE UNE ESPÈCE CHIMIQUE SOLIDE DISSOUE DANS L'EAU

Rebecca Guélin

Objectifs Identifier si un système est à l'équilibre ou non, notamment dans le cas des réactions de précipitation.
Déterminer une gamme de pH de précipitation sélective pour un mélange d'hydroxydes.
Réaliser et exploiter un titrage par la méthode de Charpentier-Volhard, un titrage indirect dont la réaction support est une réaction de précipitation, l'équivalence étant repérée par changement de couleur.

Term STL Chimie et développement durable / Composition des systèmes chimiques

Notions et contenus Quotient de réaction ;
constante d'équilibre de solubilité ;
sens d'évolution spontanée d'un système ;
solubilité et solution saturée ;
précipitation sélective des hydroxydes en fonction du pH ;
titrage indirect.

Compétences mobilisées Restitution des connaissances **REC**
S'approprier **APP**
Analyser **ANA**
Réaliser **REA**
Valider **VAL**
Communiquer **COM**

Agir pour respecter l'environnement !

Estimer si un système chimique est à l'équilibre ou non et prévoir dans quel sens il évoluera le cas échéant, permet d'appréhender des procédés industriels ou des méthodes d'analyse plus respectueux de l'environnement. Ainsi, il est possible d'élaborer des protocoles pour recycler les métaux contenus dans les effluents issus des traitements du cuir par exemple, en établissant une gamme de pH des précipitations sélectives des hydroxydes.



Rejet d'une eau traitée. © FuturaSciences

POUR BIEN DÉMARRER !

Choisir la ou les bonnes réponses.

1. Si une réaction est non totale, à l'état final, le milieu contient :		
<input type="checkbox"/> uniquement les produits de la transformation.	<input type="checkbox"/> tous les réactifs et tous les produits de la transformation.	<input type="checkbox"/> certains réactifs et tous les produits de la transformation.
2. À une température donnée, la solubilité massique du saccharose est :		
<input type="checkbox"/> la masse de saccharose dissoute dans le solvant.	<input type="checkbox"/> la masse de saccharose introduite dans le solvant.	<input type="checkbox"/> la masse maximale que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant.
3. À 25 °C, la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau est env. 15 mg·L⁻¹. La solution est saturée si :		
<input type="checkbox"/> on introduit 10 mg de CaCO ₃ (s) dans 500 mL d'eau.	<input type="checkbox"/> la concentration massique en carbonate de calcium est égale à 10 mg·L ⁻¹ .	<input type="checkbox"/> la concentration massique en carbonate de calcium est égale à 15 mg·L ⁻¹ .
4. La relation entre la solubilité molaire et la solubilité massique d'une espèce X s'écrit :		
<input type="checkbox"/> $s^{mol} = s^{mass} \times M(X)$	<input type="checkbox"/> $s^{mass} = s^{mol} \times M(X)$	<input type="checkbox"/> $s^{mol} = \frac{s^{mass}}{M(X)}$
5. À 20°C, il est possible de dissoudre jusqu'à 90 g de chlorure de sodium dans 250 mL d'eau. La solubilité de NaCl(s) dont la masse molaire est 58,5 g·mol⁻¹ est :		
<input type="checkbox"/> 23 g·L ⁻¹	<input type="checkbox"/> 360 g·L ⁻¹	<input type="checkbox"/> 6,2 mol·L ⁻¹
6. La réaction de dissolution de l'iodure de plomb s'écrit :		
<input type="checkbox"/> $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$	<input type="checkbox"/> $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq})$	<input type="checkbox"/> $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq})$
7. La dissolution totale de 0,2 mol de sulfate d'aluminium Al₂(SO₄)₃ conduit à :		
<input type="checkbox"/> 0,1 mol d'ions Al ³⁺ 0,1 mol d'ions SO ₄ ²⁻	<input type="checkbox"/> 0,4 mol d'ions Al ³⁺ 0,6 mol d'ions SO ₄ ²⁻	<input type="checkbox"/> 0,2 mol d'ions Al ³⁺ 0,3 mol d'ions SO ₄ ²⁻
8. La réaction support d'un titrage doit être :		
<input type="checkbox"/> rapide, totale, univoque.	<input type="checkbox"/> lente, équilibrée, univoque.	<input type="checkbox"/> rapide, équilibrée, univoque.
9. À l'équivalence, les réactifs sont introduits :		
<input type="checkbox"/> en excès.	<input type="checkbox"/> dans les proportions stoechiométriques.	<input type="checkbox"/> en quantité raisonnable.

Partie A : Équilibre chimique

Lorsque l'on dissout une espèce chimique dans un solvant en quantité suffisante, un équilibre s'établit entre l'espèce chimique sous la forme dans laquelle elle a été introduite et sa forme dissoute.

Document 1 : Quotient de réaction et constante d'équilibre

Dans le cas d'une transformation non totale, à l'état final, tous les réactifs et tous les produits coexistent. L'état final dont la composition reste constante est appelé état d'**équilibre chimique**.

Modélisation d'une transformation non totale : $\alpha A_{(aq)} + \beta B_{(aq)} \rightleftharpoons \gamma C_{(aq)} + \delta D_{(aq)}$

Pour une réaction chimique en solution aqueuse, le **quotient de réaction** Q_r a pour expression :

$$Q_r = \frac{(a_C)^\gamma \times (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \quad \text{où } a_X \text{ est une grandeur sans dimension appelée activité chimique de l'espèce X. } Q_r \text{ est donc sans unités.}$$

- si l'espèce est dissoute, $a_X = \frac{[X]}{C_0}$ avec $C_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- si l'espèce est un solide pur ou le solvant, $a_X = 1$

Si le système est à l'équilibre, le quotient de réaction correspondant est appelé **constante d'équilibre**, noté $Q_{r,eq}$ ou **K**. Cette grandeur dépend de la température.

Document 2 : Constante d'équilibre de solubilité



Solution saturée de carbonate de calcium. © Turtle RockScientific

Une solution est **saturée** si elle ne peut dissoudre davantage de soluté. Un équilibre s'établit alors entre le soluté non dissous et sa forme dissoute qui coexistent dans le milieu réactionnel.

La constante d'équilibre de la réaction de dissolution d'un précipité est appelée **constante d'équilibre de solubilité** et notée **Ks**.

Dans les tables, on trouve plus souvent la valeur du **pKs** :

$$pKs = -\log Ks \quad \text{soit} \quad Ks = 10^{-pKs}$$

Document 3 : Conservation des peintures pariétales

À l'ère paléolithique, les liants employés pouvaient être de l'huile végétale, graisse animale, sang, urine, crachats, etc. Ces liants d'origine organique sont difficiles à identifier. L'eau aussi peut être le liant : dans les grottes où l'eau est riche en carbonate de calcium (calcite CaCO_3), on a constaté que des cristaux de calcite emprisonnaient des oxydes de fer et de manganèse sur les parois. Ainsi explique-t-on l'excellent état de conservation des peintures de la grotte de Lascaux.



Cristaux de calcite. © Image Wikipedia

D'après *Le peintre, alchimiste de la couleur*.

www.mediachimie.org/sites/default/files/FC-21-couleur.pdf



1 APP Écrire la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau.

2 ANA/RAI Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de solubilité K_s du carbonate de calcium et calculer sa valeur sachant que $\text{p}K_s(\text{CaCO}_3) = 8,3$.

3 ANA/RAI Expliquer la formation des cristaux de calcite dans la grotte de Lascaux.



Triangle de calcite dans la grotte du Grand Roc/Lascaux-Dordogne.

© D.R. -Pierre Thomas

Partie B : Solubilité et conditions de précipitation

La **solubilité** (s) d'une espèce chimique est la quantité maximale que l'on peut en dissoudre dans un litre de solvant à une température donnée. Les solubilités molaire et massique s'expriment respectivement en mol·L⁻¹ et en g·L⁻¹.

Document 4 : Le procédé Bayer de l'extraction de l'alumine

La bauxite est d'abord broyée puis attaquée dans d'immenses cuves par la soude (NaOH) à 200 °C. Les impuretés et Fe(OH)₃ sont précipitées et traitées comme résidus. Les composés retenus, la gibbsite Al(OH)₃ et la boehmite AlO(OH), sont calcinés à 900 °C pour obtenir Al₂O₃ cristallisé en poudre.



D'après « Comment faire des casseroles avec de la bauxite ? L'électrolyse. »

www.mediachimie.org/ressource/comment-faire-des-casseroles-avec-de-la-bauxite-lelectrolyse



Karl Joseph Bayer

- 4 ANA/RAI Le pKs de l'hydroxyde de fer(III) est pKs = 33. Montrer que ce précipité est peu soluble.

.....

.....

- 5 ANA/RAI La dissolution étant souvent une réaction endothermique, la solubilité croît avec la température. Dans ce cas, indiquer comment évolue la valeur de la constante d'équilibre de solubilité Ks.

.....

.....

Document 5 : Le chaulage, une des étapes de l'épuration du jus de betterave

La racine de la betterave contient 18 à 20 % de saccharose [...] En ajoutant du lait de chaux au jus brut, les ions calcium, Ca²⁺ précipitent les bases conjuguées de différents acides (oxalique, citrique, phosphorique...) et favorisent la coagulation des protéines. Le jus perd alors sa mousse, et la coloration brun-noir s'atténue. Les ions hydroxydes, OH⁻, précipitent certains cations (aluminium, fer ou magnésium), réagissent sur les ions ammonium et les amides pour former de l'ammoniac, décomposent le sucre inverti (mélange de glucose et fructose provenant de la décomposition du saccharose) en divers sels d'acides et saponifient les matières grasses.



Betterave sucrière © France Télévisions/France3 Normandie

D'après « Le saccharose : de la betterave au sucre. »

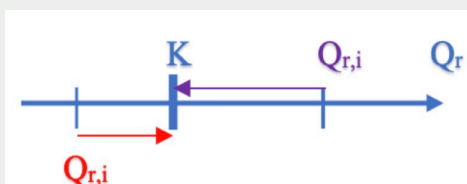
www.mediachimie.org/ressource/zoom-sur-le-saccharose-de-la-betterave-au-sucre



6 APP Écrire les réactions de précipitation qui se produisent lors du chaulage.

Pour mémoire : ion oxalate : $C_2O_4^{2-}$, ion citrate : $C_6H_5O_7^{3-}$, ion phosphate PO_4^{3-} , ion aluminium Al^{3+} , ion magnésium Mg^{2+} , ion fer(II) et fer(III) : Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Document 6 : Sens d'évolution spontanée d'une transformation



Un système chimique évolue spontanément dans le sens qui modifie la valeur du quotient de réaction pour le rapprocher de la constante d'équilibre K .

7 APP Expliquer comment évolue la composition d'un système chimique dont le quotient de réaction initial est égal à la constante d'équilibre, soit $Q_{r,i} = K$.

8 ANA/REA En déduire à quelle condition l'hydroxyde d'aluminium précipite.

Pour aller plus loin...

Précipitation sélective des ions Cu^{2+} et Mg^{2+}



Enviropôle par PSI, gestion des déchets des entreprises du Grand Sud-Ouest. © PSI

Document 7 : Recyclage de quelques métaux

Lorsqu'on évoque les effluents chargés de métaux, on pense généralement au traitement de surface. Mais bien d'autres secteurs en rejettent : certaines fabrications chimiques et parachimiques, l'industrie pétrolière, les industries minérales et métallurgiques, le traitement du cuir et même le secteur de l'énergie sont des émetteurs de métaux. L'éventail des rejets est très large : de plusieurs milliers de tonnes pour des métaux comme le fer et l'aluminium, plus souvent quelques dizaines de tonnes, voire quelques centaines de kilogrammes pour le mercure ou le cadmium.

Les méthodes de remédiation sont diverses et nous nous proposons ici d'en étudier l'une des plus simples : la séparation d'ions métalliques par précipitation sélective d'hydroxydes. Nous disposons d'une solution déchet (solution S) contenant du chlorure de cuivre(III) (Cu^{2+} , 2Cl^-) à environ $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en mélange avec du chlorure de magnésium (Mg^{2+} , 2Cl^-) à environ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En présence d'ions hydroxydes (OH^-), ces cations métalliques forment des précipités plus ou moins insolubles dans l'eau.

D'après « Olympiades de chimie 2015 – Chimie et énergie, valorisation et recyclage »

Pour mémoire : $\text{pKs}_1(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19.32$ et $\text{pKs}_2(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11.15$

9 ANA/RAI Calculer le pH de début de précipitation des ions cuivre(II).

.....

.....

10 ANA/RAI Calculer le pH lorsque 99 % des ions cuivre(II) auront précipité.

.....

.....

11 ANA/RAI Calculer le pH de début de précipitation des ions magnésium.

.....

.....

12 APP Sur un même diagramme, représenter la gamme de pH où figurent les précipitations des hydroxydes de magnésium et de cuivre(II).

.....

.....

13 ANA/RAI En déduire un protocole de principe permettant de séparer ces deux ions métalliques.

.....

.....

Partie C : Dosage indirect des ions chlorure contenus dans une eau minérale par la méthode de Charpentier-Volhard

Première partie : Mise en place d'un protocole de principe

Expériences préliminaires :

14. **REA** À une solution de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-), ajouter quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-). Observer.
15. **APP** Écrire l'équation de la réaction de précipitation du chlorure d'argent.
16. **REA** À une solution de thiocyanate de potassium (K^+ , SCN^-), ajouter quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-). Observer.
17. **APP** Écrire l'équation de la réaction de précipitation du thiocyanate d'argent.
18. **REA** À une solution chlorure de fer(III), ajouter quelques gouttes de thiocyanate de potassium (K^+ , SCN^-). Observer.
19. **APP** Écrire l'équation de la réaction de formation du thiocyanatofer(III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.



Document 8 : Principe du dosage indirect des ions chlorure par la méthode de Charpentier-Volhard

On introduit un excès connu d'ions argent n_{Ag^+} de façon à ce que la totalité des ions chlorure précipite. Doser les ions argent restant permet d'en déduire la quantité de matière des ions chlorure présents dans la prise d'essai.

Les ions argent restant sont titrés par une solution de thiocyanate de potassium. Pour repérer le changement de couleur à l'équivalence, des ions fer(III) sont introduits dans le mélange initial : lorsque les ions argent restants ont totalement précipité avec le thiocyanate, celui-ci réagit avec les ions fer(III) pour former un complexe rouge de thiocyanatofer(III).

20. **ANA/RAI** Rédiger un protocole de principe pour doser les ions chlorure contenus dans l'eau minérale.

Deuxième partie : Manipulation et exploitation des résultats

Première étape : précipitation des ions chlorure

21. **REA** Dans un erlenmeyer introduire un volume $V_{\text{eau}} = 50,0$ mL d'eau minérale St-Yorre et un volume $V_{\text{Ag}^+} = 20,0$ mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration molaire $C_{\text{Ag}^+} = 0,0500$ mol·L⁻¹.
22. **ANA/RAI** Écrire la réaction faisant ainsi précipiter la totalité des ions chlorure et calculer sa constante d'équilibre sachant que $\text{pKs}(\text{AgCl}) = 9,8$; vérifier que celle-ci peut être considérée comme totale.
23. **ANA/RAI** Faire l'inventaire de toutes les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel à la fin de cette première étape.

Deuxième étape : dosage des ions argent restants

24. **REA** Amener le milieu réactionnel à ébullition en le plaçant sur une plaque chauffante, puis laisser refroidir. Cette étape permet d'agréger le précipité de chlorure d'argent sur lui-même pour éviter qu'il ne se redissolve.
25. **REA** Ajouter 5 mL de solution aqueuse d'acide nitrique concentré et 0,5 mL d'alun ferrique (solution saturée de sulfate de fer(III) et d'ammonium en milieu acide nitrique).
26. **APP** Rappeler le rôle des ions fer(III) contenus dans l'alun ferrique (mélange aqueux d'ions sulfate, fer(III) et ammonium).
27. **APP** En vous appuyant sur ce diagramme représentant la gamme de pH de la précipitation de l'hydroxyde de fer(III), expliquer pourquoi il est nécessaire de réaliser le dosage en milieu acide.
-
28. **REA** Verser goutte à goutte la solution de thiocyanate d'ammonium de concentration $C_{SCN^-} = 0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contenu dans la burette jusqu'au virage.
29. **ANA/RAI** Préciser l'équation de la réaction support du dosage et calculer sa constante d'équilibre sachant que $pK_s(\text{AgSCN}) = 12$; vérifier que celle-ci peut être considérée comme totale.
30. **ANA/RAI** En précisant la composition chimique du milieu réactionnel à l'équivalence, expliquer le changement de couleur observé.
31. **REA** Noter le volume V_E versé à l'équivalence.
32. **ANA/RAI** Retrouver la relation à l'équivalence : $n_{i \text{ Ag}^+} = n_{i \text{ Cl}^-} + n_{E \text{ SCN}^-}$, où :
- $n_{i \text{ Ag}^+}$ représente la quantité de matière des ions argent introduits en excès,
 - $n_{i \text{ Cl}^-}$ représente la quantité de matière des ions chlorure à doser,
 - $n_{E \text{ SCN}^-}$ représente la quantité de matière des ions thiocyanate versés à l'équivalence.
33. **ANA/RAI** Montrer que l'expression littérale reliant la concentration C_{Cl^-} des ions chlorure dans l'eau, la concentration molaire C_{Ag^+} de la solution de nitrate d'argent, la concentration molaire C_{SCN^-} de la solution de thiocyanate d'ammonium, V_{eau} , V_{Ag^+} et V_E peut s'écrire :
- $$C_{Cl^-} = \frac{(C_{Ag^+} \times V_{Ag^+} - C_{SCN^-} \times V_E)}{V_{eau}}$$
34. **REA** Calculer la concentration des ions chlorure dans l'eau minérale.
35. **VAL** Comparer le résultat obtenu avec les indications notées sur l'étiquette de la bouteille.
- Pour mémoire : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Corrigé Q.C.M.

1. B - 2. C - 3. A et C - 4. B et C - 5. B et C - 6. A - 7. B - 8. A - 9. B (N.B. : Les colonnes de réponses sont A = 1^{re} colonne, B = 2^e colonne, C = 3^e colonne.)

Partie A : Équilibre chimique



2. $K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$

$K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-8,3} = 5,0 \cdot 10^{-9}$

3. La concentration en carbonate de calcium dans l'eau de la grotte est importante et $K_s(\text{CaCO}_3)$ très faible : un équilibre entre la forme solide et la forme dissoute de la calcite est facilement atteint.

Partie B : Solubilité et conditions de précipitation

4. $K_s = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^3 = 10^{-pK_s} = 10^{-33}$.

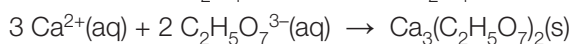
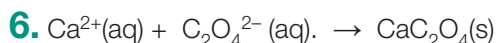
$K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ est très petit, il est vérifié alors que les concentrations en ions fer(III) et hydroxyde sont encore très faibles, le précipité est donc peu soluble. Remarque : on peut aussi montrer que la solubilité de l'hydroxyde de fer(III) est très faible :

	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$		
EI	excès	0	0
EF	excès	s	3 s

$K_s = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^3 = 27s^4$

soit $s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{10^{-33}}{27}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

5. $K_s = 27s^4$: si la solubilité croît avec la température, K_s aussi.



7. Si $Q_{r,i} = K$, alors le système est à l'équilibre : il n'évoluera pas.

8. $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipite si $[\text{Al}^{3+}]_i \times [\text{OH}^-]_i^3 > K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)$

9. $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^2$

avec $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en début de précipitation.

Soit $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}} = \sqrt{\frac{10^{-19,32}}{7 \cdot 10^{-2}}}$

$= 8,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{10^{-14}}{8,3 \cdot 10^{-10}} = 4,9$

10. Lorsque 99 % des ions Cu^{2+} ont précipité, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^2$

Soit $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}} = \sqrt{\frac{10^{-19,32}}{7 \cdot 10^{-5}}}$

$= 8,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{10^{-14}}{2,6 \cdot 10^{-4}} = 5,9$

11. $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^2$

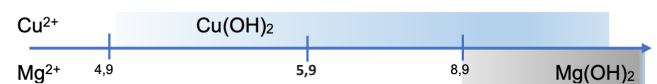
avec $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en début de précipitation.

Soit $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}}}} = \sqrt{\frac{10^{-11,15}}{0,1}}$

$= 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{10^{-14}}{8,4 \cdot 10^{-6}} = 8,9$

12.



13. Introduire de la soude concentrée (pour limiter la variation de volume) goutte à goutte pour atteindre un pH compris entre 5,9 et 8,9 pour lequel la quasi-totalité des ions cuivre(II) a précipité, sans que l'hydroxyde de magnésium ne se soit formé. Filtrer pour séparer le précipité d'hydroxyde de cuivre(II) des ions magnésium encore dissous.

Partie C : Activité expérimentale

14. Précipité blanc



16. Précipité blanc



18. Coloration rouge



20. Dans un erlenmeyer contenant les ions chlorure à doser, introduire un excès connu de nitrate d'argent et quelques mL d'ions fer(III). À l'aide d'une burette graduée, verser goutte à goutte une solution de thiocyanate de potassium dans le milieu réactionnel jusqu'à l'apparition persistante d'une couleur rouge. Relever le volume versé à l'équivalence.

21. Manipulation



$K = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_s} = 10^{pK_s}$

d'où $K = 10^{pK_s} = 10^{9,8} = 6,3 \cdot 10^9$,

la constante d'équilibre est très grande,

la réaction peut donc être considérée comme totale.

23. AgCl, Ag⁺ restants, Fe³⁺, ions nitrate spectateurs

24. Manipulation

25. Manipulation

26. Les ions fer(III) forment l'ion [Fe(SCN)]²⁺ de couleur rouge lorsque les ions chlorure ont totalement précipité : ils servent d'indicateur coloré.

27. Pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de fer(III), le pH de la solution dosée doit être maintenu à une valeur inférieure à 2.

28. Manipulation

29. Pendant le dosage :



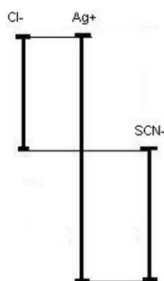
$$K = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{SCN}^-]_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_s} = 10^{\text{p}K_s} = 10^{12},$$

la constante d'équilibre est très grande, la réaction peut donc être considérée comme totale.

30. À l'équivalence, AgCl(s), AgSCN(s) et apparition de [Fe(SCN)]²⁺(aq), de couleur rouge, ions nitrate et potassium spectateurs.

31. Valeur de V_E.

32.



$n(\text{Ag}^+)_i = n(\text{Ag}^+)_{\text{ayant précipité avec les ions chlorure dans la première étape}}$

$+ n(\text{Ag}^+)_{\text{ayant précipité avec les ions thiocyanate pendant le dosage}}$

donc $n_i(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Cl}^-) + n_E(\text{SCN}^-)$

33. $n_i(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Cl}^-) + n_E(\text{SCN}^-)$

soit $C_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{eau}} + C_{\text{SCN}^-} \times V_E$

d'où $C_{\text{Cl}^-} = (C_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+} - C_{\text{SCN}^-} \times V_E) / V_{\text{eau}}$

34. Calcul

35. Comparaison