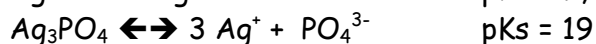


C71 - TP 5 CHIMIE MINERALE REACTIONS DE PRECIPITATION

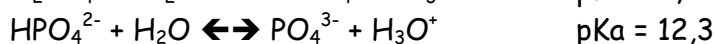
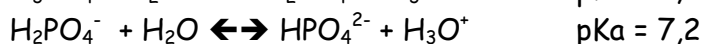
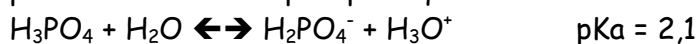
Le but de ce TP est la mesure du produit de solubilité de l'iodure d'argent et du chlorure d'argent, puis le dosage de l'acide orthophosphorique.

1) Recherche bibliographique :

Valeur des pKs :



pKa de l'acide orthophosphorique :

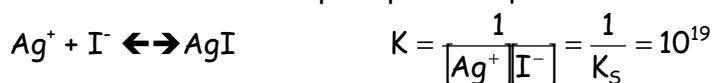


Potentiel standard du couple Ag^+/Ag



2) Dosage des halogénures d'argent :

Les deux réactions de précipitation qui ont lieu sont les suivantes :



Le premier précipité que l'on va observer va être celui de AgI, vu les valeurs des pKs. Les deux réactions sont successives ($\Delta\text{pKs} > 4$) et sont toutes les deux quantitatives, vu les valeurs des constantes thermodynamiques.

Pour préparer 50 mL d'un mélange à 0,1mol/L, il faut :

$$m_{\text{KI}} = n_{\text{KI}} \cdot M_{\text{KI}} = C \cdot V \cdot M_{\text{KI}} = 0,1 \times 0,05 \times 166 = 0,830\text{g de KI}$$

$$m_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} \cdot M_{\text{KCl}} = C \cdot V \cdot M_{\text{KCl}} = 0,1 \times 0,05 \times 74,5 = 0,3725\text{g de KCl}$$

A l'équivalence :

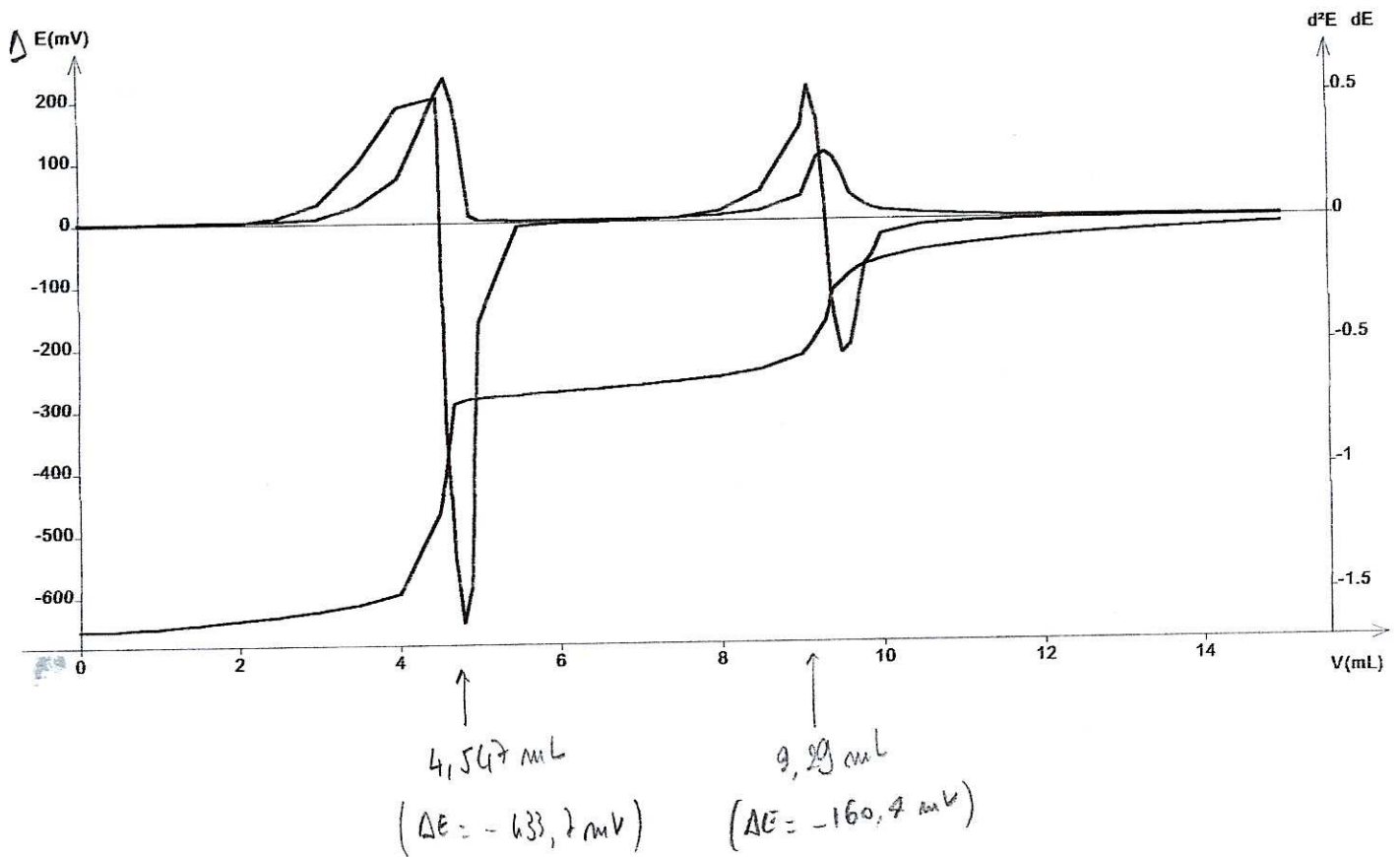
$$n_{\text{KI}} = n_{\text{AgNO}_3} \text{ soit : } [\text{KI}] \cdot V_{\text{KI}} = [\text{AgNO}_3] \cdot V_{\text{éq}} \text{ d'où : } V_{\text{éq}} = \frac{[\text{KI}] \cdot V_{\text{KI}}}{[\text{AgNO}_3]} = \frac{0,1 \times 2 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 4\text{mL}$$

Puis la deuxième équivalence :

$$n_{\text{KCl}} = n_{\text{AgNO}_3} \text{ soit : } [\text{KI}] \cdot V_{\text{KCl}} = [\text{AgNO}_3] \cdot V_{\text{éq}} \text{ d'où : } V_{\text{éq}} = \frac{[\text{KI}] \cdot V_{\text{Cl}}}{[\text{AgNO}_3]} = \frac{0,1 \times 2 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 4\text{mL}$$

La première équivalence sera pour 4 mL puis la deuxième pour 8mL de nitrate d'argent versés.

La courbe expérimentale de dosage est la suivante :



On observe une légère différence vous les volumes à l'équivalence, de l'ordre de 0,5mL.

3) Détermination expérimentale des constantes de solubilité :

La différence de potentiel mesurée s'écrit : $\Delta E = E_{\text{mesuré}} - E_{\text{ref}}$

Avec : $E_{\text{mesuré}} = 0,80 + 0,06 \log [Ag^+]$

La seconde électrode est une électrode de référence, soit au calomel ($E = 0,248V$) soit au sulfate mercurieux ($E = 0,64V$).

Pour déterminer de quelle électrode il s'agit, avant le dosage on lit la valeur de la différence de potentiel $\Delta E = E_{\text{mesuré}} - E_{\text{ref}}$ et on en déduit $E_{\text{ref}} = 0,80 - \Delta E$

(On branche toujours à la borne COM l'électrode de référence)

Rq : On a ici affaire à une électrode au sulfate mercurieux.

Pour calculer la valeur du produit de solubilité, il faut utiliser la courbe au moment de la demi-équivalence.

Calcul de K_s pour le précipité de AgI :

D'après la loi de Nernst : $\Delta E + E_{\text{ref}} = E_{\text{mesuré}} = 0,80 + 0,06 \log [Ag^+]$

Soit : $[Ag^+] = 10^{\frac{\Delta E + E_{\text{ref}} - 0,80}{0,06}}$ or la constante de solubilité est donnée par : $K_s = [Ag^+][I^-]$

D'où : $K_s = 10^{\frac{\Delta E + E_{\text{ref}} - 0,80}{0,06}} [I^-]$ avec $[I^-] = \frac{[I^-]_0 \cdot V_0 - [Ag^+] V_{\text{versés}}}{V_0 + V_{\text{versés}}} = \frac{2 \cdot 10^{-4} - 0,05V}{0,062 + V_{\text{versés}}}$

$$\text{Soit : } K_S = 10^{\frac{\Delta E + E_{\text{réf}} - 0,80}{0,06}} \times \frac{2 \cdot 10^{-4} - 0,05V_{\text{versés}}}{(0,062 + V_{\text{versés}})}$$

$$\text{Expérimentalement, on trouve : } K_S = 10^{\frac{-0,636 + 0,64 - 0,80}{0,06}} \times \frac{(0,2 - 0,05 \cdot 2,275) \cdot 10^{-3}}{(6,2 + 2,275) \cdot 10^{-3}} = 5,5 \cdot 10^{-16} = 10^{-15,3}$$

Calcul de Ks pour le précipité de AgCl :

$$\text{D'après la loi de Nernst : } \Delta E + E_{\text{réf}} = E_{\text{mesuré}} = 0,80 + 0,06 \log[Ag^+]$$

$$\text{Soit : } [Ag^+] = 10^{\frac{\Delta E + E_{\text{réf}} - 0,80}{0,06}} \text{ or la constante de solubilité est donnée par : } K_S = [Ag^+][Cl^-]$$

$$\text{D'où : } K_S = 10^{\frac{\Delta E + E_{\text{réf}} - 0,80}{0,06}} [Cl^-] \text{ avec } [Cl^-] = \frac{[Cl^-]_0 \cdot V_0 - [Ag^+] \cdot V_{\text{versés}}}{V_0 + V_{\text{versés}}} = \frac{2 \cdot 10^{-4} - 0,05V_{\text{versés}}}{0,062 + V_{\text{versés}}}$$

$$\text{Soit : } K_S = 10^{\frac{\Delta E + E_{\text{réf}} - 0,80}{0,06}} \times \frac{2 \cdot 10^{-4} - 0,05V_{\text{versés}}}{(0,062 + V_{\text{versés}})}$$

$$\text{Expérimentalement, on trouve : } K_S = 10^{\frac{-0,264 + 0,64 - 0,80}{0,06}} \times \frac{(0,2 - 0,05 \cdot 2,37) \cdot 10^{-3}}{(6,2 + 6,9) \cdot 10^{-3}} = 5,33 \cdot 10^{-10} = 10^{-9,27}$$

Ces deux valeurs sont assez proches des valeurs tabulées. Pour obtenir une précision maximale, il faut tenir compte de l'activité.

En utilisant les activités :

Il faut tout d'abord calculer la force ionique (pour les espèces chargées) : $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$

Ensuite il faut calculer le coefficient d'activité :

- Si $I < 0,02$: $\log(\gamma_i) = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$
- Si $0,02 < I < 0,2$: $\log(\gamma_i) = -0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

Puis finalement $a_i = \gamma_i C_i$

- Pour AgI.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = 0,5([Ag^+] + [I^-]) = 5,1 \cdot 10^{-3}$$

$$I < 0,02 \text{ donc } \log(\gamma_{Ag^+}) = \log(\gamma_{I^-}) = -0,5 \times \sqrt{5,1 \cdot 10^{-3}} = -0,0355 \rightarrow \gamma_{Ag^+} = \gamma_{I^-} = 0,92$$

$$\text{D'où : } a_{Ag^+} = 0,92[Ag^+] \text{ et } a_{I^-} = 0,92[I^-]$$

En utilisant les activités, on trouve un $K_S = 0,92^2 \cdot [Ag^+][I^-] = 10^{-15,4}$

- Pour AgCl.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = 0,5([Ag^+] + [Cl^-]) = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

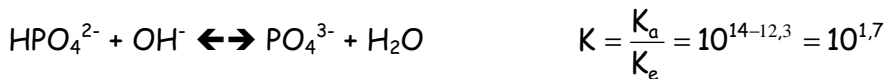
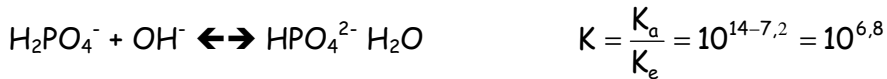
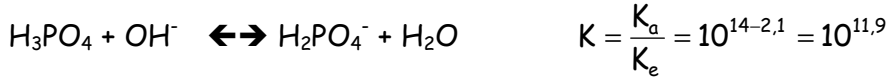
$$I < 0,02 \text{ donc } \log(\gamma_{\text{Ag}^+}) = \log(\gamma_{\text{I}^-}) = -0,5 \times \sqrt{3,1 \cdot 10^{-3}} = -0,0279 \rightarrow \gamma_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{I}^-} = \mathbf{0,94}$$

$$\text{D'où : } a_{\text{Ag}^+} = 0,94[\text{Ag}^+] \text{ et } a_{\text{I}^-} = 0,94[\text{I}^-]$$

En utilisant les activités, on trouve un $K_s = 0,94^2 \cdot [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9,33}$

En utilisant les activités, on se rapproche des valeurs tabulées, sans toutefois y parvenir.

4) Dosage acido-basique de l'acide orthophosphorique :



On observera les deux premières acidités alors que le dosage de la troisième forme acide ne sera pas quantitatif. On observera seulement deux sauts de pH.

Le premier acide est moyennement fort, le deuxième faible et le troisième très faible.

Calcul des pH :

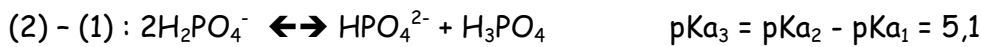
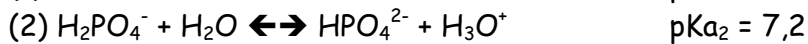
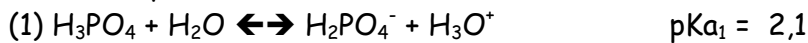
- Pour $V_b = 2,5 \text{ mL}$ (demi équivalence)

L'acide orthophosphorique étant un triacide faible, le pH à la demi équivalence sera égal à la valeur du pKa de la première acidité. Donc à $V = 2,5 \text{ mL}$, le pH de la solution est égal à **2,1**.

- Pour $V_b = 5 \text{ mL}$

A la fin du dosage de H_3PO_4 , la forme H_2PO_4^- devient majoritaire.

On a les équilibres suivantes :



H_2PO_4^- est un ampholyte.

On néglige l'autoprotolyse de l'eau (on néglige donc les concentrations en ions hydroxyde et ammonium), on obtient :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$$

$$\text{D'où : } \text{pH} = \frac{1}{2}(2,1 + 7,2) = \mathbf{4,65}$$

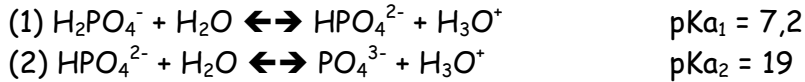
- Pour $V_b = 7,5 \text{ mL}$ (deuxième demi équivalence)

Le pH sera égal à la valeur du pKa du deuxième couple, c'est-à-dire 7,2.

- Pour $V_b = 10 \text{ mL}$

A la fin du dosage de H_2PO_4^- , la forme HPO_4^{2-} devient majoritaire.

On a les équilibres suivantes :



HPO_4^{2-} est un ampholyte.

On néglige l'autoprotolyse de l'eau (on néglige donc les concentrations en ions hydroxyde et ammonium), on obtient :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

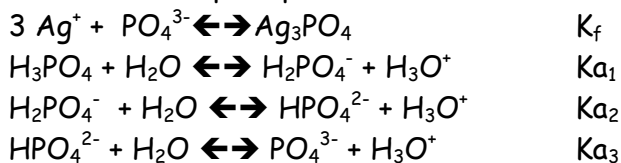
$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$$

$$\text{D'où : } \text{pH} = \frac{1}{2}(7,2 + 19) = 13$$

Volume (NaOH)	0	$\frac{V_{e_1}}{2} = 2,5 \text{ mL}$	$V_{e_1} = 5 \text{ mL}$	$\frac{V_{e_2} - V_{e_1}}{2} = 7,5 \text{ mL}$	$V_{e_2} = 10 \text{ mL}$
pH	2,1	2,25	4,65	7,20	13,10

5) Précipitation du phosphate d'argent :

La réaction de précipitation est la suivante :



$$\Delta_r G = \Delta_r G_1 + \Delta_r G_2 + \Delta_r G_3 + \Delta_r G_4$$

$$RT \ln K = RT \ln \frac{1}{K_s} + RT \ln K_{a_1} + RT \ln K_{a_2} + RT \ln K_{a_3}$$

$$K = \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}{K_s} = 10^{-2,1-7,2-12,3+19} = 10^{-2,6}$$

L'équilibre est déplacé dans le sens 2.

Le phosphate d'argent commence à précipiter dès lors que $K_s = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}] = 10^{19}$

$$\text{Or } K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} \cdot \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} \cdot \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = [H_3O^+] \frac{[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$\text{Soit : } [H_3O^+]^3 = \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} [H_3PO_4]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} [H_3PO_4] [Ag^+]^3}{K_s}$$

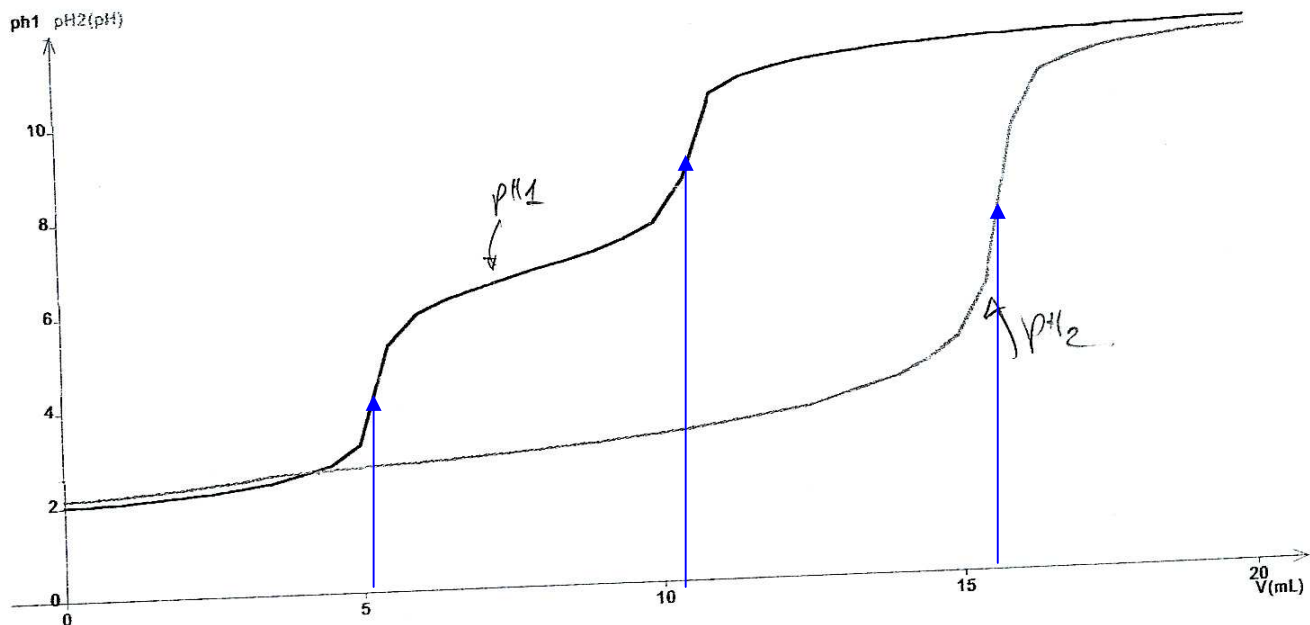
$$[H_3O^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} [H_3PO_4] [Ag^+]^3}{K_s}}$$

$$\text{Le pH de début de précipitation est donc : } pH = -\log[H_3O^+] = -\log \sqrt[3]{10^{-2,6} \cdot \frac{0,1 \cdot 0,005}{0,035} \cdot \left[\frac{0,03 \cdot 0,05}{0,035}\right]^3} = 2,8$$

Le phosphate d'argent commence donc à précipiter pour **pH = 2,8**.

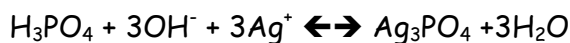
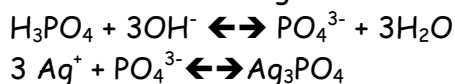
6) Exaltation des propriétés acido-basiques par précipitation :

Les courbes $pH = f(V)$ sont les suivantes :



La première courbe (pH_1) correspond au dosage des deux premières acidités, tandis que la deuxième courbe (pH_2) correspond au dosage de la troisième acidité, en présence de nitrate d'argent. Les équivalences se situent respectivement à 5,31 mL, 10,59 mL et 15,69 mL.

La réaction de dosage est la suivante :



$$K = \frac{1}{[H_3PO_4][OH^-]^3[Ag^+]^3} = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3}}{K_s \cdot K_e^3} \text{ Soit : } K = 10^{32,7} \text{ dosage quantitatif}$$

