DM 2

Exercice : Redissolution après précipitation

Les ions argent $Ag^+_{(aq)}$ réagissent avec les ions sulfite $SO^{2-}_{3(aq)}$ pour former un précipité blanc de sulfite d'argent $Ag_2SO_{3(s)}$, dont le produit de solubilité est $pK_s = 13{,}8$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout pour former l'ion $Ag(SO_3)^{3-}_{2(aq)}$.

On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion sulfite dans cet exercice, et on rappelle les valeurs des masses molaires : $M_O = 16{,}0\,g\cdot mol^{-1}$, $M_{Na} = 23{,}0\,g\cdot mol^{-1}$ et $M_S = 32{,}1\,g\cdot mol^{-1}$.

1. Exprimer la constante d'équilibre K° associée à la précipitation des ions $Ag^+_{(aq)}$ et $SO^{2-}_{3(aq)}$ en $Ag_2SO_{3(s)}$.

2. Exprimer la constante d'équilibre $K^{\circ\prime}$ associée à la redissolution du précipité $Ag_2SO_{3(s)}$ en ion $Ag(SO_3)^{3-}_{2(aq)}$, dont la valeur numérique est $K^{\circ\prime} = 10^{3,6}$.

À un volume $V = 100\,mL$ d'une solution de nitrate d'argent $\left(Ag^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}\right)$ de concentration $C = 0{,}10\,mol{\cdot}L^{-1}$, on ajoute une masse $m = 1{,}0.10^{-4}\,g$ de sulfite de sodium $Na_2SO_{3(s)}$ qui se dissout instantanément en solution. On observe alors l'apparition d'un précipité blanc dans la solution.

On néglige dans un premier temps la redissolution du précipité de $Ag_2SO_{3(s)}$.

3. Justifier l'apparition du précipité de $Ag_2SO_{3(s)}$ dans la solution.

4. Calculer les concentrations en ions $Ag^+_{(aq)}$ et $SO^{2-}_{3(aq)}$ à l'équilibre, ainsi que la quantité de matière de précipité formé.

On s'intéresse maintenant à la redissolution du précipité de $Ag_2SO_{3(s)}$.

5. Calculer la concentration en ions $Ag(SO_3)^{3-}_{2(aq)}$ dans la solution à l'équilibre. Peut-on négliger la redissolution du précipité ?

Correction :

1. L'équation de la réaction de précipitation est : $2\,Ag^+_{(aq)} + SO^{2-}_{3(aq)} = Ag_2SO_{3(s)}$, d'où la constante d'équilibre : $K^\circ = \dfrac{1}{[Ag^+]^2_{éq}\,[SO^{2-}_3]_{éq}} = \dfrac{1}{K_s}$.

2. L'équation de la réaction de redissolution est : $Ag_2SO_{3(s)} + 3\,SO^{2-}_{3(aq)} = 2\,Ag(SO_3)^{3-}_{2(aq)}$, d'où la constante d'équilibre : $K^{\circ\prime} = \dfrac{\left[Ag(SO_3)^{3-}_2\right]^2_{éq}}{[SO^{2-}_3]^3_{éq}}$.

3. La concentration en ion sulfite dans la solution après l'ajout est : $[SO^{2-}_3]_i = \dfrac{n_{SO^{2-}_3}}{V} = \dfrac{m}{M_{Na_2SO_3}\,V}$.

Le quotient de la réaction de dissolution est alors : $Q_{r,i} = [Ag^+]^2_i\,[SO^{2-}_3]_i = C^2\,\dfrac{m}{M_{Na_2SO_3}\,V} = 7{,}9.10^{-8}$.

Comme $Q_{r,i} > K_s$, il y a formation du précipité dans la solution.

4. Comme la constante d'équilibre de la réaction de précipitation est $K^\circ = \dfrac{1}{K_s} = 10^{13,8} \gg 10^3$, la réaction est quantitative.

On réalise un tableau d'avancement en quantité de matière :

	$2\,Ag^+_{(aq)}$	+	$SO^{2-}_{3(aq)}$	=	$Ag_2SO_{3(s)}$
$t=0$	$C\,V$		$\dfrac{m}{M_{Na_2SO_3}}$		0
$t_{éq}$	$C\,V-2\,\xi_{éq}$		$\dfrac{m}{M_{Na_2SO_3}}-\xi_{éq}$		$\xi_{éq}$

Le réactif limitant est l'ion sulfite, d'où : $\xi_{éq}=\dfrac{m}{M_{Na_2SO_3}}=7{,}9.10^{-7}\,\text{mol}$.

Dans l'état final :

- la quantité de précipité formé est : $n_{Ag_2SO_3,éq}=\xi_{éq}=7{,}9.10^{-7}\,\text{mol}$;
- la concentration en ion argent est : $[Ag^+]_{éq}=\dfrac{n_{Ag,éq}}{V}=\dfrac{C\,V-2\,\xi_{éq}}{V}\approx C=1{,}0.10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- la concentration en ion sulfite est : $\left[SO_3^{2-}\right]_{éq}=\dfrac{K_s}{[Ag^+]^2_{éq}}=1{,}6.10^{-12}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5. Comme le précipité est présent en solution, l'équilibre de redissolution est vérifié, et on obtient : $\left[Ag\,(SO_3)_2^{3-}\right]_{éq}=\sqrt{K^{\circ\prime}\left[SO_3^{2-}\right]^3_{éq}}=1{,}3.10^{-16}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On remarque que $\left[Ag\,(SO_3)_2^{3-}\right]_{éq}\ll[Ag^+]_{éq}$, on peut donc négliger la redissolution du précipité.