

Précipitation du sulfite d'argent

En solution, les ions argent Ag^+ donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent Ag_2SO_3 de produit de solubilité $pK_s = 13,8$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout par formation de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

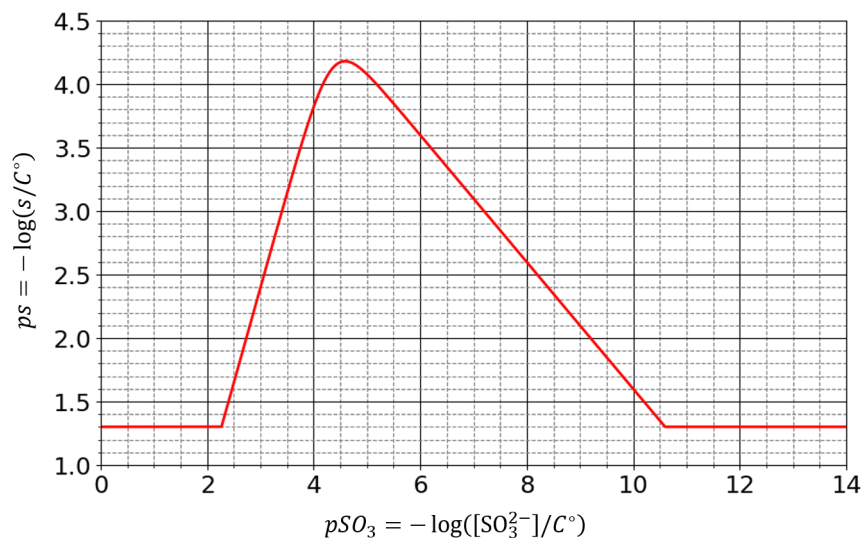
1) Écrire l'équation de dissolution du précipité Ag_2SO_3 en ses ions constitutifs Ag^+ et SO_3^{2-} .

2) Écrire l'équation de réaction associée à la redissolution du précipité Ag_2SO_3 en ions $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ en présence d'un excès d'ions sulfite SO_3^{2-} . On note $K' = 10^{3,6}$ sa constante d'équilibre.

On note :

$$s = \frac{1}{2} ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}])$$

la solubilité du sulfite d'argent en solution. On représente ci-dessous son évolution obtenue pour une solution contenant une concentration totale en argent $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction de la concentration en ion sulfite.



3) Interpréter qualitativement la courbe obtenue. On raisonne en considérant une solution contenant initialement une concentration c en ion argent Ag^+ et une concentration nulle en ion sulfite SO_3^{2-} , puis que l'on augmente progressivement la concentration en ion sulfite. Décrire alors la réaction qui a lieu sur chaque segment de

droite et indiquer la zone de prédominance ou d'existence de chaque espèce.

4) Déterminer par le calcul la valeur de s du plateau à fort et faible concentration en ion sulfite. Déterminer également la valeur des pentes des deux « droites » visibles sur le graphe.

On dispose de deux flacons contenant :

- pour l'un, une solution A de sulfite de sodium : $2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$, de concentration $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- pour l'autre, une solution B de nitrate d'argent : $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ de concentration $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

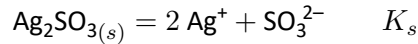
À $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution B, on ajoute quelques gouttes (volume estimé à 1 mL) de solution A.

5) Estimer la concentration en ion sulfite dans la solution. En déduire que l'on peut négliger la présence de $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. Montrer à l'aide du critère de précipitation que le précipité de sulfite d'argent se forme.

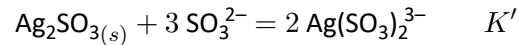


Correction

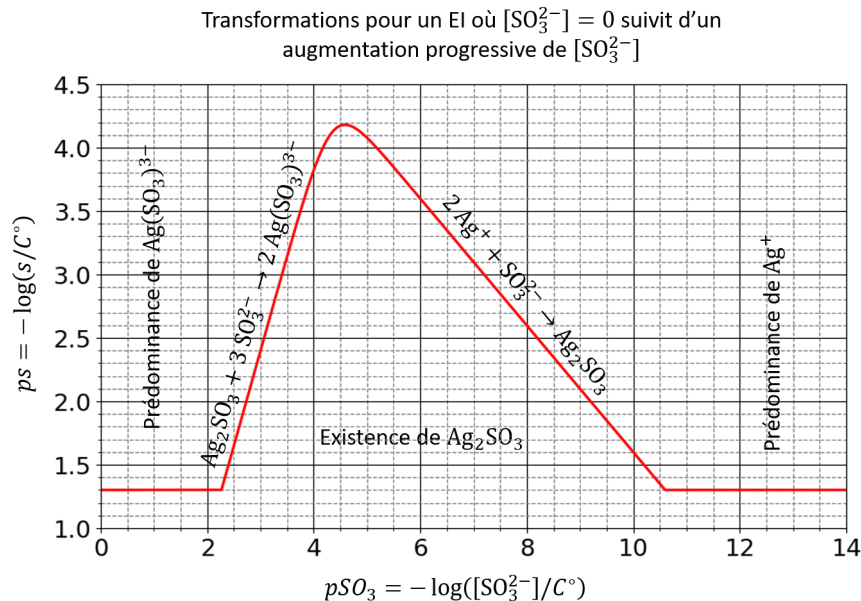
1) Équation de dissolution du précipité Ag_2SO_3 :



2) Équation de réaction associée à la redissolution du précipité en présence d'un excès d'ions sulfite :



3) Qualitativement, si l'on part d'une solution sans sulfite et qu'on en ajoute progressivement, le précipité va d'abord être inexistant (solution trop peu concentrée), puis se former (diminution de la solubilité) via la réaction de précipitation, avant de se redissoudre (augmentation de la solubilité) lorsque la concentration en sulfite sera plus élevée, avant d'avoir complètement disparu à très forte concentration.



4) La partie horizontale correspond à la non existence du solide. On se place dans la zone de prédominance de Ag^+ , on a alors :

$$\begin{cases} n_{\text{Ag}_2\text{SO}_3} = 0 \\ [\text{Ag}^+] \gg [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] \end{cases} \Rightarrow s = \frac{c}{2} \Rightarrow \boxed{ps = 1,3}$$

Pour la pente négative, le solide est présent mais on a toujours une prédominance des ions Ag^+ par rapport à $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$.

$$\begin{cases} n_{\text{Ag}_2\text{SO}_3} > 0 \\ [\text{Ag}^+] \gg [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] \end{cases} \Rightarrow K_s = \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}]}{(C^\circ)^3} \quad \text{avec : } [\text{Ag}^+] = 2s$$

En passant au log, on obtient :

$$\boxed{ps = -\frac{1}{2} p\text{SO}_3 + cte}$$

Pour la pente négative, le solide est présent mais on a cette fois une prédominance de $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ par rapport aux ions Ag^+ .

$$\begin{cases} n_{\text{Ag}_2\text{SO}_3} > 0 \\ [\text{Ag}^+] \ll [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] \end{cases} \Rightarrow K' = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2 C^\circ}{[\text{SO}_3^{2-}]^3} \quad \text{avec : } [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] = 2s$$

En passant au log, on obtient :

$$\boxed{ps = \frac{3}{2} p\text{SO}_3 + cte}$$

5) En négligeant la dilution due à l'ajout de la goutte, la concentration en ion sulfite vaut :

$$\boxed{[\text{SO}_3^{2-}] = 10^{-5} \times \frac{0,1}{10} = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow p\text{SO}_3 = 7}$$

On se trouve bien dans la zone de prédominance des ions Ag^+ par rapport à $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$.

Calculons le quotient réactionnel dans l'état initial de la réaction de dissolution de Ag_2SO_3 :

$$Q_r = \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}]}{(C^\circ)^3} = 10^{-9} > K_s = 10^{-13,8}$$

La réaction évolue dans le sens indirect donc dans le sens de formation du solide.