Spécialité : Séparation des éléments fer et cuivre présents dans une même solution

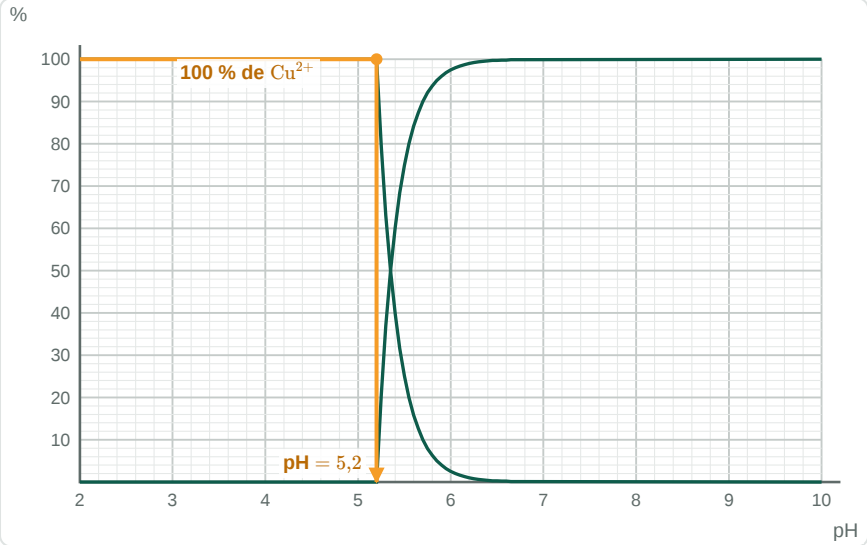
Bac S 2005 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1.1 À l'aide des courbes, donner la valeur du pH pour laquelle le précipité $\mathrm{Cu(HO)_2\,(s)}$ apparaît.

Le précipité apparaît au pH où le pourcentage de $\mathrm{Cu(HO)_2\,(s)}$ cesse d'être nul, c'est-à-dire où celui de $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)}$ commence à descendre sous 100 %.

Lecture graphique : le précipité apparaît à $\mathrm{pH} \approx 5{,}2$.

MÉTHODE
Sur l'axe des abscisses, une graduation vaut 1 unité de pH et les courbes décrochent juste après 5 : on lit le pH au pied de la partie verticale, pas au croisement des deux courbes (50 %).



1.1.1 · Courbes du sujet : le pourcentage de $\mathrm{Cu^{2+}}$ quitte 100 % et celui de $\mathrm{Cu(HO)_2}$ quitte 0 % au même pH

1.1.2.1 Donner l'expression de la constante K_1.

Pour la réaction $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,HO^-\,(aq) = Cu(HO)_2\,(s)}$, le solide n'intervient pas dans l'expression :

$$K_1 = \frac{1}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{HO^-}]^2_{\text{éq}}}$$

PIÈGE
Faire figurer $[\mathrm{Cu(HO)_2}]$ au numérateur : un solide n'a pas de concentration en solution. Ne pas oublier l'exposant 2, qui vient du nombre stœchiométrique de $\mathrm{HO^-}$.

COMPRENDRE
La « constante de réaction » de ce sujet est la constante d'équilibre K du programme actuel ; $\mathrm{Cu(HO)_2}$ s'écrit aujourd'hui plutôt $\mathrm{Cu(OH)_2}$.

1.1.2.2 Exprimer le quotient de réaction Q_r pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté.

Même forme que K_1, mais avec les concentrations dans l'état considéré, qui n'est pas forcément un état d'équilibre :

$$Q_r = \frac{1}{[\mathrm{Cu^{2+}}] \times [\mathrm{HO^-}]^2}$$

1.1.2.3 Dans quel sens évolue la réaction si $Q_r < K_1$?

Le système évolue spontanément de façon que Q_r se rapproche de K_1. Si $Q_r < K_1$, Q_r doit augmenter : les concentrations des réactifs Cu^{2+} et HO^- diminuent.

La réaction évolue dans le sens direct : le précipité $Cu(HO)_2\,(s)$ se forme.

COMPRENDRE
À l'inverse, tant que $Q_r > K_1$ (trop peu d'ions HO^-), le sens direct est impossible : aucun précipité ne peut se former. C'est pourquoi il faut atteindre un pH minimal.

1.1.3 À l'apparition du précipité, $Q_r = K_1$. Montrer que la concentration en ions hydroxyde $[HO^-]_{éq}$ vaut $1{,}6 \times 10^{-9}\ mol \cdot L^{-1}$.

Données utiles $K_1 = 4{,}0 \times 10^{18}$; $[Cu^{2+}]_{éq} = 0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$

$$K_1 = \frac{1}{[Cu^{2+}]_{éq} \times [HO^-]_{éq}^2} \text{ donne } [HO^-]_{éq}^2 = \frac{1}{K_1 \times [Cu^{2+}]_{éq}}, \text{ soit}$$

$$[HO^-]_{éq} = \frac{1}{\sqrt{K_1 \times [Cu^{2+}]_{éq}}} = \frac{1}{\sqrt{4{,}0 \times 10^{18} \times 0{,}10}}$$

$[HO^-]_{éq} = 1{,}6 \times 10^{-9}\ mol \cdot L^{-1}$, valeur attendue.

PIÈGE
Oublier la racine carrée : $2{,}5 \times 10^{-18}$ est la valeur de $[HO^-]_{éq}^2$, pas celle de la concentration.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme K_1 et $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$. La concentration est encore $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ car le tout premier grain de précipité ne consomme presque pas d'ions Cu^{2+}.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1}{\sqrt{4.0 \times 10^{18} \times 0.10}} \approx 1.581139 \times 10^{-9}$$

1.1.4 En déduire la valeur du pH de la solution. Conclure.

Données utiles $K_e = 10^{-14}$; $[HO^-]_{éq} = 1{,}6 \times 10^{-9}\ mol \cdot L^{-1}$ (1.1.3)

Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+]_{éq} \times [HO^-]_{éq}$, donc $[H_3O^+]_{éq} = \frac{K_e}{[HO^-]_{éq}}$.

$$pH = -\log[H_3O^+]_{éq} = -\log\left(\frac{K_e}{[HO^-]_{éq}}\right) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{1{,}6 \times 10^{-9}}\right) = 5{,}2$$

Conclusion : le calcul redonne le pH lu sur les courbes en 1.1.1. Le précipité n'existe que si le pH dépasse cette valeur.

$pH = 5{,}2$, en accord avec la lecture graphique.

PIÈGE
Calculer $-\log[HO^-]$: on obtient 8,8, qui n'est pas le pH. Il faut passer par $[H_3O^+]$ grâce à K_e.

À LA CALCULATRICE

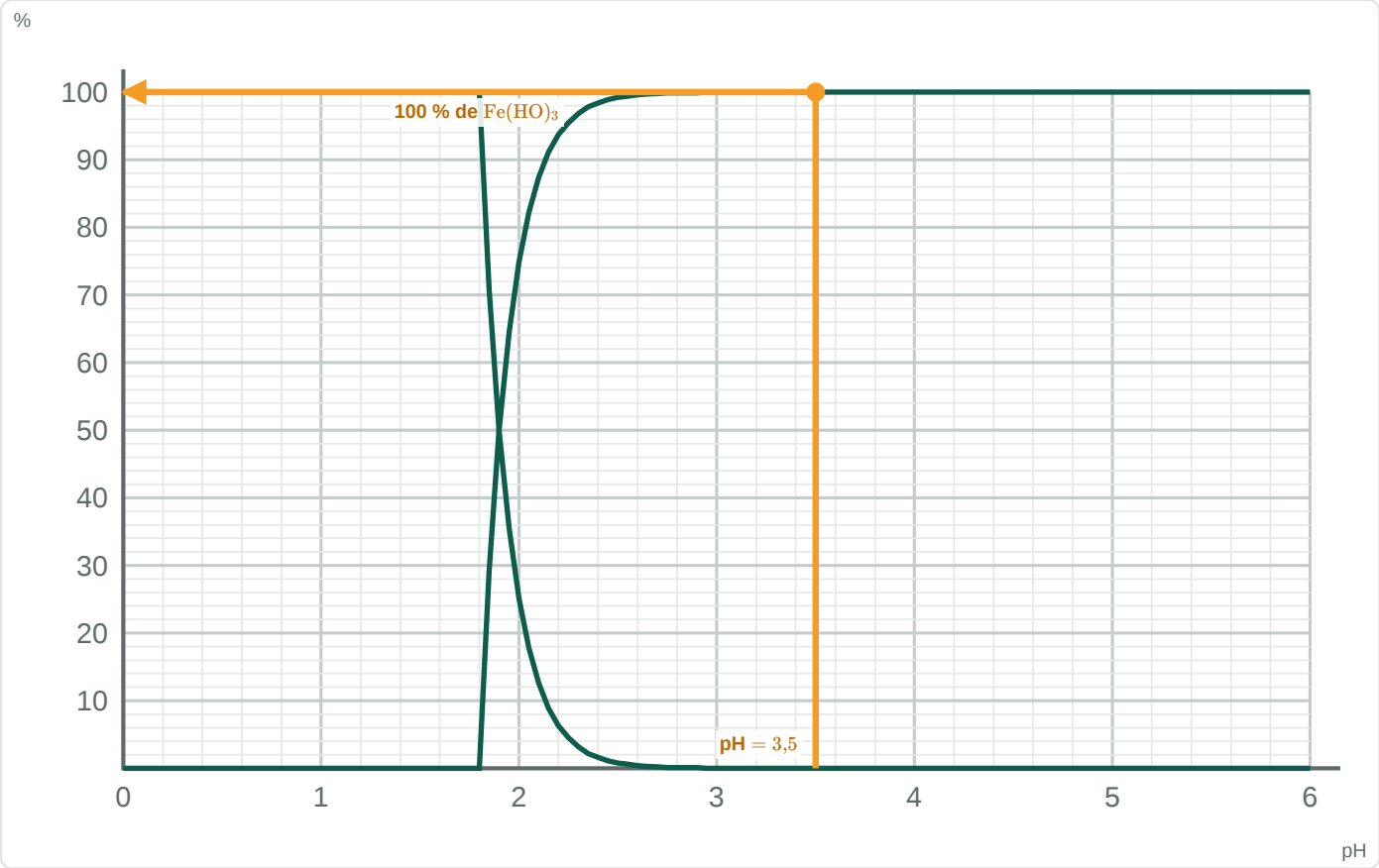
rad CALCULS

$$-\log\left(\frac{1 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-9}}\right) \approx 5.20412$$

1.2.1 La solution contient-elle des ions $Fe^{3+}\,(aq)$ en quantité significative pour un pH supérieur à 3,5 ?

Sur la seconde courbe, dès $pH \approx 3$ le pourcentage de $Fe^{3+}\,(aq)$ est nul et celui de $Fe(HO)_3\,(s)$ vaut 100 %.

Non : au-delà de pH 3,5, l'élément fer est entièrement sous forme de précipité $Fe(HO)_3\,(s)$.



1.2.1 · Courbes du sujet : à pH $= 3{,}5$, la courbe de $\mathrm{Fe(HO)_3}$ est à 100 %, celle de $\mathrm{Fe^{3+}}$ à 0 %

1.2.2.1 Le mélange est amené à pH 4,0 puis filtré. Sous quelle forme est obtenue l'espèce extraite de la solution ?

À $\mathrm{pH} = 4{,}0$: d'après la seconde courbe, tous les ions $\mathrm{Fe^{3+}}$ ont précipité ; d'après la première, les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ sont encore à 100 % en solution ($4{,}0 < 5{,}2$).

L'élément fer est extrait sous forme du solide $\mathrm{Fe(HO)_3\,(s)}$, précipité rouille retenu par le filtre.

MÉTHODE
Pour séparer deux ions par précipitation, on choisit un pH situé entre les deux seuils (ici entre 2 environ et 5,2) : un seul des deux hydroxydes est alors solide.

1.2.2.2 Quelle est l'espèce chimique présente dans la solution S_1 ?

Le filtrat contient ce qui n'a pas précipité à $\mathrm{pH} = 4{,}0$.

S_1 contient les ions cuivre (II) $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)}$ (parmi les deux espèces à séparer).

COMPRENDRE
S_1 contient aussi des ions spectateurs ($\mathrm{Na^+}$, $\mathrm{Cl^-}$, $\mathrm{SO_4^{2-}}$), mais la question porte sur les deux cations à séparer.

1.2.2.3 Comment vérifier que la solution S_1 ne contient plus qu'une seule des espèces $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)}$ ou $\mathrm{Fe^{3+}\,(aq)}$?

On prélève un peu de S_1 dans un tube à essais et on y verse de la solution d'hydroxyde de sodium.

- Un précipité bleu de $\mathrm{Cu(HO)_2\,(s)}$ apparaît : S_1 contient des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$.
- Aucun précipité rouille de $\mathrm{Fe(HO)_3\,(s)}$ ne se forme : S_1 ne contient plus d'ions $\mathrm{Fe^{3+}}$.

Test à la soude sur un échantillon de S_1 : précipité bleu seul, sans précipité rouille.

2.1 Les réactions (3) et (4) étant totales, sous quelle forme l'élément cuivre initialement présent dans la solution se retrouve-t-il à la fin ?

Réaction (3) : $\mathrm{Cu^{2+}(aq) + Fe(s) = Cu(s) + Fe^{2+}(aq)}$. Elle est totale et le fer est en excès : tous les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ sont consommés.

L'élément cuivre se retrouve entièrement sous forme de métal $\mathrm{Cu(s)}$.

COMPRENDRE
L'ion $\mathrm{Cu^{2+}}$ gagne deux électrons : il est réduit. Le fer métallique, qui les cède, est le réducteur.

2.2 Sous quelle forme l'élément fer initialement présent dans la solution se retrouve-t-il à la fin de la réaction ?

Réaction (4) : $\mathrm{2\,Fe^{3+}(aq) + Fe(s) = 3\,Fe^{2+}(aq)}$. Elle est totale et le fer métallique est en excès : tous les ions $\mathrm{Fe^{3+}}$ sont consommés.

L'élément fer de la solution se retrouve sous forme d'ions fer (II) $\mathrm{Fe^{2+}(aq)}$.

COMPRENDRE
Le fer en poudre ajouté donne lui aussi des ions $\mathrm{Fe^{2+}}$ par les réactions (3) et (4) ; ce qui n'a pas réagi reste à l'état de métal $\mathrm{Fe(s)}$.

2.3 A-t-on réalisé la séparation désirée ?

À la fin, l'élément cuivre est dans un solide, $\mathrm{Cu(s)}$, et l'élément fer qui était dissous est resté en solution, sous forme $\mathrm{Fe^{2+}(aq)}$. Une filtration les sépare, et l'énoncé n'exige pas que les éléments restent en solution.

Oui : le cuivre est récupéré dans le filtre, le fer initialement dissous reste dans le filtrat.

COMPRENDRE
Le solide filtré contient aussi le fer en poudre en excès : le cuivre obtenu n'est pas pur. La séparation porte sur les éléments présents au départ dans la solution.

3 Pour éliminer des ions $\mathrm{Fe^{3+}}$ très minoritaires d'une solution d'ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ destinée à une électrolyse, quelle méthode doit-on utiliser ?

L'électrolyse porte sur les ions $\mathrm{Cu^{2+}(aq)}$: ils doivent rester en solution.

- Oxydoréduction : le fer métallique transforme les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ en $\mathrm{Cu(s)}$; ils quittent la solution, qui s'enrichit en ions $\mathrm{Fe^{2+}}$. La méthode ne convient pas.
- Précipitation : vers $\mathrm{pH = 4}$, seuls les ions $\mathrm{Fe^{3+}}$ précipitent ; après filtration, les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ sont toujours en solution.

Il faut utiliser la méthode par précipitation.