

Exercice 8 Préparation du réactif de Nessler (Centrale TA , 1995)

Les courbes de distribution permettent de voir quelles sont les **espèces en solution** qui sont consommées ou qui apparaissent .

espèces en solution contenant le mercure : Hg^{2+} , HgI^+ , HgI_3^- et HgI_4^{2-} .

MAIS ne pas oublier que le mercure se trouve aussi dans **le composé peu soluble $\text{HgI}_{2(s)}$**

Pour $0 < V < 0,04 \text{ mL}$: la concentration en ions Hg^{2+} diminue tandis que celle du complexe HgI^+ augmente . Ces observations sont compatibles avec la formation du complexe monocoordiné selon l'équation bilan :



Pour $0,04 < V < 0,2 \text{ mL}$: la concentration en ion mercurique Hg^{2+} continue à diminuer mais celle du complexe HgI^+ diminue également .

Par ailleurs , le graphe ne fait pas apparaitre dans ce domaine de nouvelle espèce soluble .

On en déduit donc que la diminution des concentrations des espèces solubles est liée à la formation du précipité - insoluble - de HgI_2 selon les réactions d'équation -bilan :



Pour $V = 0,2 \text{ mL}$, on peut considérer que la totalité des ions Hg^{2+} et des ions HgI^+ se trouvent sous la forme du précipité $\text{HgI}_{2(s)}$.

Autrement dit , **pour $V = 0,2 \text{ mL}$, le système contient essentiellement du précipité HgI_2**

Pour $0,2 < V < 0,52 \text{ mL}$, on observe la formation simultanée de deux complexes : **HgI_3^- et HgI_4^{2-}** . D'après ce qui précède, ces complexes ne peuvent provenir que de la dissolution du précipité .

dans ce domaine , on doit donc considérer les réactions d'équation -bilan :



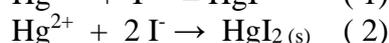
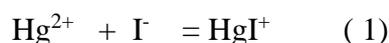
Pour $V > 0,52 \text{ mL}$, la concentration en HgI_4^{2-} continue à augmenter (mais plus au même rythme) tandis que celle de HgI_3^- diminue , cette dernière espèce est donc consommée ; d'où l'équation-bilan :



2.

1ère méthode :

D'après le diagramme de distribution , lorsque le précipité apparait , il y a aussi le complexe **HgI^+** . Ainsi , on doit considérer les deux réactions :



Soit C_0 la concentration initiale de Hg^{2+} et n le nombre de moles d'ions iodure ajoutés lorsque le précipité apparait .

On introduit x_1 et x_2 : avancements volumiques des réactions précédentes . Un bilan de matière à l'équilibre conduit à :

$$[\text{Hg}^{2+}] = C_0 - x_1 - x_2 \quad [\text{HgI}^+] = x_1$$

$$[\text{I}^-] = n/V - x_1 - 2x_2$$

L'application de la loi d'action des masses conduit à :

$$\beta_1 = \frac{[\text{HgI}^+]C^\circ}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]} \quad \text{ou} \quad \beta_1 = \frac{x_1 C^\circ}{(C_0 - x_1 - x_2) \left(\frac{n}{V} - x_1 - 2x_2 \right)}$$

$$K_S = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^2}{C^{03}} \quad \text{ou} \quad K_S = \frac{(C_0 - x_1 - x_2) \left(\frac{n}{V} - x_1 - 2x_2 \right)^2}{C^{03}}$$

On dispose alors d'un système de deux équations à deux inconnues ...qu'il suffit de résoudre .

Si on se place juste à l'instant où le précipité apparaît , on peut faire l'hypothèse que l'avancement de la réaction de précipitation est négligeable par rapport à l'avancement de la réaction de complexation .

Plus précisément faisons l'hypothèse : $2x_2 \ll x_1$

Alors , les équations précédentes s'écrivent :

$$\beta_1 \simeq \frac{x_1 C^\circ}{(C_0 - x_1) \left(\frac{n}{V} - x_1 \right)} \quad \text{et} \quad K_S = \frac{(C_0 - x_1) \left(\frac{n}{V} - x_1 \right)^2}{C^{03}} \quad \text{soit} \quad K_S = (C_0 - x_1) \frac{x_1^2}{(C_0 - x_1)^2 \beta_1^2 C^\circ}$$

Equation du second degré en x_1

$$x_1^2 + K_S \beta_1^2 x_1 - K_S \beta_1^2 C_0 = 0$$

La résolution conduit à $x_1 + 10^{-2,7} x_1 - 10^{-4,7} = 0$: $x_1 = \underline{\underline{3,58 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}}}$

En utilisant -par exemple - K_S , on peut alors déterminer n : $\frac{n}{V} = x_1 + \sqrt{\frac{K_S}{C_0 - x_1}}$

Comme $V = 1$ litre : $\underline{\underline{n \approx 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ mole}}}$

2ème méthode :

Lorsque le précipité apparaît , la condition de précipitation est vérifiée , soit à la limite : $[\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = K_S$

Or d'après le diagramme de distribution des espèces , lorsque le précipité apparaît , on trouve en solution les ions mercuriques Hg^{2+} et le complexe HgI^+ engagés dans la réaction $\text{Hg}^{2+} + \text{I}^- = \text{HgI}^+$.

D'après la loi d'action des masses , on peut donc écrire

$$\beta_1 = \frac{[\text{HgI}^+]C^\circ}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]}$$

Par ailleurs , si on note C_0 la concentration initiale en ion mercure , la conservation de cet élément juste avant la précipitation peut s'écrire : $[\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgI}^+] = C_0$.

On en déduit :

$$[\text{Hg}^{2+}] \left(1 + \frac{\beta_1 [\text{I}^-]}{C^\circ} \right) = C_0$$

En utilisant l'expression du produit de solubilité , on obtient :

$$\frac{K_S C^{03}}{[\text{I}^-]^2} \left(1 + \frac{\beta_1 [\text{I}^-]}{C^\circ} \right) = C_0$$

Ceci constitue l'équation que doit vérifier la concentration en ion iodure :

$$C_0 [\text{I}^-]^2 - K_S \beta_1 [\text{I}^-] - K_S = 0 \quad \text{en omettant } C^\circ$$

La résolution conduit à $[I^-] = 8,83 \cdot 10^{-14} \text{ molL}^{-1}$

On en déduit $[Hg^{2+}] = K_s / [I^-]^2 = 6,42 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ et $[HgI^+] = \beta_1 [Hg^{2+}][I^-] = 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

Enfin, la conservation de l'élément iode permet d'écrire : $n = \text{quantité de } I^- \text{ introduite} = n(HgI^+) + n(I^-)$

Soit, puisque le volume totale est de 1 litre $n = [HgI^+] + [I^-] = 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$

$$n = 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

Remarque : si on utilise une solution molaire (1 molL^{-1}) d'ions iodure, il faut en introduire 3,58 mL dans un litre de solution de Hg^{2+} ($C_0 = 0,01 \text{ molL}^{-1}$) pour voir apparaître le précipité.

Si au départ on a seulement 10 mL de la solution de Hg^{2+} , il faut ajouter $3,58/100 = 0,0358 \text{ mL}$ pour voir apparaître le précipité alors que le graphe indique 0,004 : erreur d'énoncé ; les valeurs de volumes doivent être multipliées par 10