

TP – Précipitation sélective des ions Cu^{2+} et Mg^{2+}

Objectifs :

- 1) Dosage pH-métrique - détermination des conditions optimales de pH à utiliser
- 2) Séparer les ions cuivre des ions magnésium d'un mélange par précipitation sélective et filtration

I. Dosage pH-métrique d'un mélange d'ions cuivre et magnésium.

Lorsqu'on évoque les effluents chargés de métaux, on pense généralement au traitement de surface. Mais bien d'autres secteurs en rejettent : certaines fabrications chimiques et parachimiques, l'industrie pétrolière, les industries minérales et métallurgiques, le traitement du cuir et même le secteur de l'énergie sont des émetteurs de métaux. L'éventail des rejets est très large : de plusieurs milliers de tonnes pour des métaux comme le fer et l'aluminium, plus souvent quelques dizaines de tonnes, voire quelques centaines de kilogrammes pour le mercure ou le cadmium. Globalement, la tendance est à la baisse sur le territoire. Ces quantités sont rejetées dans des contextes très différents les uns des autres : gros sites industriels qui se comptent sur les doigts d'une main ou nombreuses PMI, parfois regroupées dans des zones bien identifiées comme par exemple la vallée de l'Arve pour le décolletage et les traitements de surface¹.

Les méthodes de remédiation sont diverses et nous nous proposons ici d'en étudier l'une des plus simples : la séparation d'ions métalliques par précipitation sélective d'hydroxydes.

Nous disposons d'une solution déchet (**solution S**) contenant du chlorure cuivrique (Cu^{2+} , 2Cl^-) à environ $7.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en mélange avec du chlorure de magnésium (Mg^{2+} , 2Cl^-) à environ 0.1 mol.L^{-1} . En présence d'ions hydroxydes (OH^-), ces cations métalliques forment des précipités plus ou moins insolubles dans l'eau.

Question 1 : *Ecrire les réactions correspondantes de précipitation de Cu^{2+} d'une part et Mg^{2+} d'autre part en présence de soude.*

Ces réactions de précipitation sont caractérisées par leur constante de solubilité respective, que l'on note K_s . Dans le cas d'hydroxydes de cations divalents, la constante de solubilité s'exprime ainsi :

$$K_s = 4s^3 \quad \text{avec } s \text{ la solubilité du précipité dans l'eau pure en } \text{mol.L}^{-1}.$$

Question 2 : *Calculer la solubilité du cuivre (s_1) ainsi que celle du magnésium (s_2) sous forme d'hydroxyde dans l'eau pure en concentration molaire, puis en concentration massique. On donne $pK_{s1}(\text{Cu}) = 19.32$ et $pK_{s2}(\text{Mg}) = 11.15$ (donner d'abord l'expression littérale de s en fonction de pK_s). Donner les résultats avec 3 chiffres significatifs. S_1 est-t-il suffisamment faible pour respecter la norme de rejet de 0.5 mg.L^{-1} ?*

On effectuera un suivi pH-métrique du dosage de la solution S par de la soude à 0.50 mol.L^{-1} .

Question 3 : *D'après les résultats obtenus à la question 2, déterminer lequel des deux précipités apparaîtra en premier lors de l'addition de soude (Valeurs approximatives : $s_1 \approx 2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $s_2 \approx 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)*

Mode opératoire

- Préparer dans une fiole jaugée 100 ml d'une solution de soude (NaOH) de concentration $[\text{OH}^-] = 0.50 \text{ mol.l}^{-1}$ (déterminer préalablement la masse théorique de soude à peser).

¹ L'eau, l'industrie, les nuisances ; numéro 325, octobre 2009

- Etalonner le pH-mètre à l'aide des solutions tampon pH 7 et pH 4.
- Dans un bécher adapté, ajouter une prise d'essai $E_1 = 20.0$ mL de solution S, 20 mL d'eau permutée et un agitateur magnétique.
- A l'aide de la burette, verser la solution de soude préparée par fraction de 0.5 mL tout en relevant la valeur du pH. Observer. (attention : la stabilisation du pH peut être assez lente – profitez en pour commencer à répondre aux questions).

Question 4 : Tracer sur papier millimétré la courbe $pH = f(V_{OH^-})$. Combien de sauts de pH sont observés ? A quelles réactions correspondent-ils ?

Question 5 : Etablir les relations entre $[Cu^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$, $[OH^-]$, E_1 , et les volumes équivalents relevés. En déduire les concentrations en ions Cu^{2+} et Mg^{2+} de la solution S.

Question 6 : Si l'on désire précipiter sélectivement les ions Cu^{2+} , dans quelle gamme de pH doit-t-on se situer ?

II. Séparation des ions Cu^{2+} du mélange par filtration.

Mode opératoire

- Dans un erlen de 250 mL, introduire une prise d'essai $E_2 = 20.0$ mL de solution S.
- A l'aide de la burette, verser le volume de soude (0.50 mol.L^{-1}) nécessaire à la précipitation de l'hydroxyde de cuivre. Agiter manuellement.
- Filtrer la solution obtenue sur un filtre plissé dans un autre erlen de 250 mL. Le gâteau sera introduit dans un petit bécher propre et sec étiqueté à votre nom (penser à tarer le filtre + bécher).
- Mettre le bécher contenant le gâteau à l'étuve, et peser sa masse en fin de séance.
- Récupérer l'erlen contenant le filtrat. Relever le pH à l'aide du pH-mètre.
- Reverser la soude jusqu'au deuxième volume équivalent. Observer.

Question 7 : D'après la concentration en ions Cu^{2+} obtenue dans la première partie, déterminer la masse d'hydroxyde de cuivre théoriquement récupérable.

Question 8 : D'après le relevé de pH effectué et en s'aidant des résultats obtenus en première partie, faire le bilan des espèces présentes dans le filtrat juste après la filtration.

Question 9 : Que se passe-t-il lorsque l'on ajoute de la soude au filtrat ?

Question 10 : D'après la masse de précipité sec obtenu, calculer le rendement de récupération en cuivre. Discuter ce résultat.

Question 11 : Quelles sont les conditions nécessaires pour obtenir une séparation optimale par précipitation sélective d'hydroxydes ?

Données physico chimiques

Masses molaire de quelques éléments (g.mol^{-1}):

O : 16.00

H : 1.00

Cu : 65.55

Na : 22.99

Mg : 24.31