

Corrigé exercice 33

TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE D'UNE SOLUTION DE CYANURE

On note $e^0 = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ à 25°C dans tout ce corrigé.

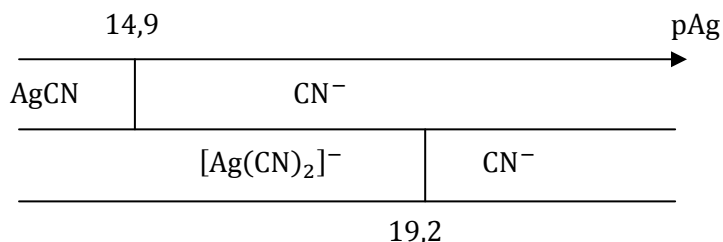
On commence par tracer le diagramme de prédominance ou d'existence pour les espèces cyanurées en fonction de pAg. Le choix de pAg est guidé par le fait qu'on demande de tracer la courbe $E = f(n)$, et que le potentiel est celui d'une électrode d'argent, donc $E = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - e^0 \text{pAg}$.

Le but du diagramme est de savoir qui de la précipitation ou de la complexation a lieu en premier. On va s'intéresser à chaque couple en le supposant seul : précipitation s'il n'y a pas eu complexation, puis complexation en absence de précipité.

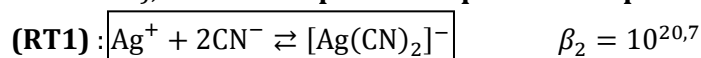
Couple AgCN/CN^- : la présence du précipité implique $K_s = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]$. Lorsque $[\text{CN}^-] = C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la concentration en Ag^+ saturant la solution est donc $[\text{Ag}^+]_{fr} = \frac{K_s}{C_0}$, soit : **$\text{pAg}_{fr} = \text{p}K_s + \log C_0 = 14,9$** .

Couple $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{CN}^-$: on a, par définition, $\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$. La frontière de prédominance est obtenue lorsque la concentration du complexe et de l'ion cyanure sont égales. On obtient donc : $\beta_2 = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{fr}[\text{CN}^-]_{fr}}$. Notons que, dans ce cas, la concentration de CN^- ne se simplifie pas ; cela signifie que la frontière dépend de la concentration de tracé. Or, s'il n'y a pas de précipité, $C_0 = [\text{CN}^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. À la frontière, on trouve donc $C_0 = 3[\text{CN}^-]_{fr}$. Finalement, $[\text{Ag}^+]_{fr} = \frac{3}{\beta_2 C_0}$, soit : **$\text{pAg}_{fr} = \log \beta_2 - \log 3 + \log C_0 = 19,2$** .

D'où le diagramme recherché :



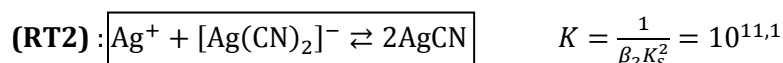
1) On voit sur le diagramme que, lorsqu'on ajoute des ions Ag^+ dans une solution d'ions cyanure (pAg venant de $+\infty$), **c'est la complexation qui a lieu en premier**.



Le diagramme montre aussi que tout au long de cette réaction de dosage, le pAg se maintient au voisinage de 19,2 (zone tampon), donc le potentiel au voisinage de $E^0 - e^0 \times 19,2 = -0,33 \text{ V}$.

En revanche, la frontière de précipitation à 14,9 n'a plus aucune signification. En effet, on l'avait établie pour une concentration de CN^- égale à C_0 , or on est très largement dans le domaine de prédominance du complexe, donc il n'y a à cet endroit que des traces d'ions libres CN^- .

La deuxième réaction de dosage est la précipitation. Elle est successive à la formation du complexe, d'où :



La réaction (RT2) ne commence qu'à la saturation en AgCN. On observe donc un **point anguleux**, qui interrompt le saut de la RT1.

Remarque : Le tracé des diagrammes d'existence et de prédominance n'était pas indispensable. En effet, si on essaie d'écrire la précipitation en premier, on ne voit pas quelle pourrait être la seconde réaction de dosage : puisque le complexe contient relativement moins de Ag^+ que le précipité, un excès de Ag^+ ne

pourra pas entraîner la redissolution du précipité ! Par élimination, comme l'énoncé signale qu'il y a deux sauts, c'est donc que c'est la complexation qui a lieu la première.

2) On écrit les relations définissant les équivalences.

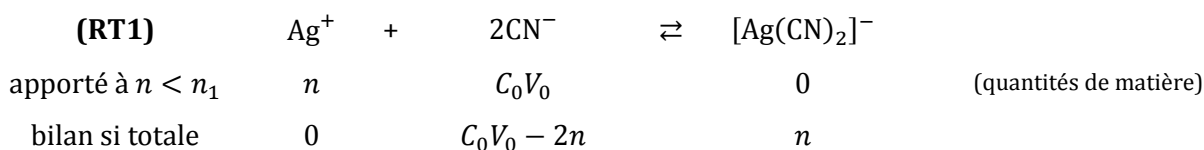
Pour (RT1) :

$$n_1 = \frac{C_0 V_0}{2} = 0,0050 \text{ mol} \quad (\text{attention à la stœchiométrie !})$$

La solution à l'équivalence de (RT1) est équivalente à une solution de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ en quantité $n_1 = \frac{C_0 V_0}{2}$. C'est cette quantité qui est dosée dans la (RT2), d'où : $n_2 - n_1 = \frac{C_0 V_0}{2} = 0,0050 \text{ mol}$ (ici la stœchiométrie est de 1:1), donc :

$$n_2 = 0,010 \text{ mol}$$

3) **Partie a)** : $0 < n < n_1$



En réalité, il reste des traces d'ions Ag^+ , qui sont négligeables (sauf trop près de n_1) et qu'on calcule grâce à β_2 (ne pas oublier de repasser en concentrations, en prenant $V_{tot} = V_0$ car on néglige la dilution) :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{nV_0}{\beta_2(C_0 V_0 - 2n)^2}$$

Par conséquent :

$$E = E^0 + e^0 \log \frac{nV_0}{\beta_2(C_0 V_0 - 2n)^2}$$

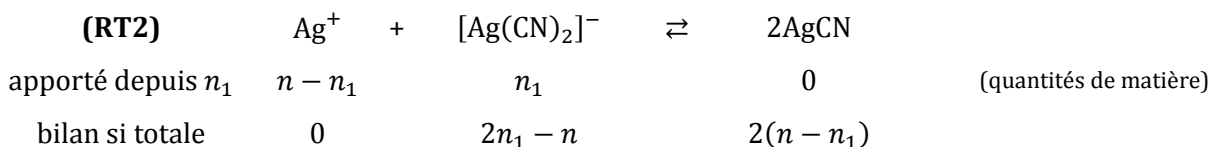
$$E = 0,80 - 0,059 \log \beta_2 + 0,059 \log V_0 + 0,059 \log \left(\frac{n}{(0,010 - 2n)^2} \right)$$

$$E = -0,48 + 0,059 \log \left(\frac{n}{(0,010 - 2n)^2} \right)$$

Cette expression n'est pas définie en $n = 0$ car pAg est théoriquement infini puisqu'on n'a pas encore apporté d'ions Ag^+ . Cependant, on sait qu'expérimentalement on mesurera tout de même une valeur finie en $n = 0$ puisque lorsqu'on introduit un fil d'argent dans une solution aqueuse, il y a toujours des traces d'ions Ag^+ qui se forment par oxydation.

L'expression n'est pas non plus valide en $n = n_1$ et un chouïa avant, c'est-à-dire lorsque la concentration de Ag^+ n'est plus négligeable devant celle de CN^- , lorsque ceux-ci sont quasi épuisés. Cependant, il y a aussi le problème du début de la (RT2) qui interrompt le saut. On l'envisage à la question 4).

Partie b) : $n_1 < n < n_2$



En présence de précipité, on peut maintenant utiliser la constante K pour déterminer la concentration résiduelle en Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{V_0}{K(2n_1 - n)} = \frac{7,9 \cdot 10^{-13}}{0,010 - n}$$

$$E = 0,09 - 0,059 \log(0,010 - n)$$

Lorsque n tend vers $n_2 = 0,010$ mol, on a à nouveau une singularité ; l'expression cesse d'être valable dès que $[Ag^+]$ cesse d'être négligeable devant le résidu de complexe.

Partie c) : $n > n_2$

Les ions Ag^+ ne sont plus consommés après l'équivalence n_2 . Si on néglige les traces provenant du précipité et du complexe, la concentration de Ag^+ est celle apportée depuis n_2 , soit :

$$[Ag^+] = \frac{n - n_2}{V_0} = \frac{n - 0,010}{0,1}$$

$$E = 0,86 + 0,059 \log(n - 0,010)$$

4) $n = n_1$: S'il n'y avait pas la (RT2), on raisonnerait comme suit :

Par bilan de la (RT1), la solution est équivalente en $n = n_1$ à une solution où on aurait apporté le complexe à la concentration $\frac{n_1}{V_0} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'inverse de (RT1) est alors la réaction

prépondérante peu avancée : elle libère x en Ag^+ et $2x$ en CN^- , donc $\beta_2 = \frac{0,050}{4x^3}$, soit $[Ag^+] = x = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est bien négligeable devant 0,050. On trouve alors $E = 0,36 \text{ V}$.

Mais y a-t-il présence de précipité à ce stade ? La réaction (RT2) a-t-elle commencé ?

Pour le savoir, on calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution et on compare au K_s : $Q = x \times (2x) = 1,7 \cdot 10^{-15} > K_s = 1,3 \cdot 10^{-16}$. Conclusion, le précipité est présent ! Cette valeur de x calculée est donc fautive. **La saturation a lieu juste avant l'équivalence et interrompt le saut de potentiel de la (RT1).**

On peut considérer que, de toutes façons, le complexe atteint quasiment la concentration $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puisqu'un saut brusque révèle que la (RT1) est quasiment terminée. On doit alors utiliser K pour en déduire $[Ag^+] = \frac{1}{K \times 0,050} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ lorsque la saturation a lieu. On trouve donc, lorsque (RT2) commence, c'est-à-dire que le **point anguleux** apparaît, un potentiel :

$$E_{n_1} = 0,22 \text{ V}$$

$n = n_2$: La solution est équivalente à une solution d'eau pure (contenant les ions spectateurs) de volume V_0 dans lequel est présent le précipité seulement.

La RP peu avancée est alors la dissolution du précipité, **qui se dissout en complexe** dans ces conditions (prépondérant devant CN^-). La RP est donc l'inverse de la (RT2). En notant x son avancement, on trouve $[Ag^+] = [Ag(CN)_2]^- = \frac{1}{\sqrt{K}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$E_{n_2} = 0,47 \text{ V}$$

Vérification : $[CN^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est bien complètement négligeable devant les concentrations précédentes.

5) On a maintenant tous les renseignements pour tracer la courbe :

E=f(n) pour le dosage d'une solution de cyanure par le nitrate d'argent

