

Dosage d'un mélange : corrigé

-1- Le précipité est **AgI**. Il apparaît car $[Ag^+].[I^-] > K_S$; en effet $C_1.C_2 = 9.10^{-4} > 10^{-16,1}$.

Si le pH imposé par HCN, alors **$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_0) = 5,1$** .

faire le calcul... proprement

Cette formule suppose que HCN est le seul acide présent, qu'il est peu dissocié ($pH < pK_A - 1$) et que l'autoprotolyse est négligeable soit dans ce cas $pH < 6,5$. Tout est vérifié.

On lit sur la courbe à $V = 0$ mL, $pH = 4$ donc **il existe un autre acide dans le milieu.**

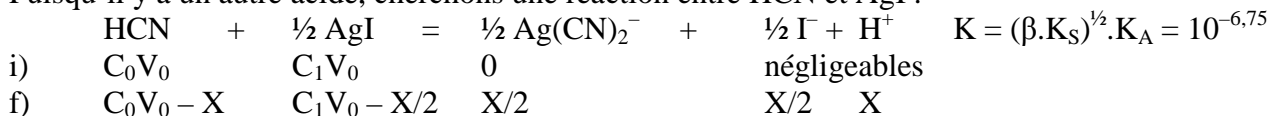
Solutions équivalentes :

Au départ : HCN, AgNO₃ et KI

On sait que $Ag^+ + I^- = AgI$: réaction a priori quantitative

On obtient donc comme solution équivalente : HCN, AgI sans tenir compte des ions passifs

Puisqu'il y a un autre acide, cherchons une réaction entre HCN et AgI :



En posant $\epsilon = X/V_0 \ll C_0$ alors $K = \epsilon^2 / 2C_0$ et on calcule $\epsilon = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $pH = 3,7$ valeur conforme à celle lue sur la courbe.

L'entité [HCN + 1/2 AgI] se comporte comme un acide faible HA de pK_A = 6,75.

C'est un acide plus fort que HCN.

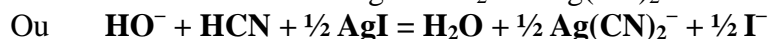
-2- 1^{ère} équivalence

Au point anguleux on lit : **V_{eq1} = 6,0 mL et pH = 6,5.**

L'ajout des ions HO⁻ provoque :



Soit au final : $2 HO^- + 2 HCN + AgI = 2 H_2O + Ag(CN)_2^- + I^-$

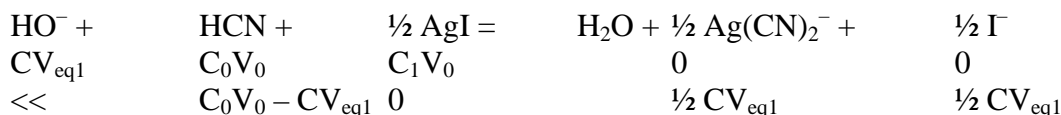


constante **$K = (\beta.K_S)^{\frac{1}{2}}.K_A.K_e^{-1} = 10^{7,25}$**

Réaction de titrage ayant une constante grande devant 10⁴.

Bilan de matière à l'équivalence : $CV_{eq1} = 2 C_1V_0$ car **AgI est limitant** devant HCN

soit **V_{eq1} = 6,0 mL**



On a donc au point anguleux :

Pour les espèces majoritaires : $[HCN] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[Ag(CN)_2^-] = [I^-] = [K^+] = [NO_3^-] = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[Na^+] = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$

Pour les espèces minoritaires : $[Ag^+] = K_S / [I^-] = 2,6 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[CN^-] = [Ag(CN)_2^-]^{\frac{1}{2}} / ([Ag^+].\beta)^{\frac{1}{2}} = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Valeur du pH : **pH = pK_A + log [HCN]/[CN⁻] = 6,6 correspond à la valeur lue.**

-3- 2^{ème} équivalence.

On lit $V_{eq2} = 10,0 \text{ mL}$

Réaction de titrage : $\underline{\text{HO}^- + \text{HCN} = \text{H}_2\text{O} + \text{CN}^-}$ constante $\underline{\text{K} = \text{K}_A \cdot \text{K}_c^{-1} = 10^{4,8}}$

Calculer du pH à la 2^{ème} équivalence :

Les espèces majoritairement présentes sont CN^- et l'ion complexe. Seuls les ions cyanures sont basiques. En négligeant la dilution : $[\text{CN}^-] = \text{C}' = \text{C}_0 - 2*[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0,04 \text{ molL}^{-1}$

pH d'une monobase faible donc en négligeant la dilution, l'autoprotolyse de l'eau et la dissociation des ions cyanures : $\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_B + \text{pC}') = 2,9$

Soit $\underline{\text{pH} = 10,9}$; correspond à valeur lue sur la courbe.

-4- Après la 2^{ème} équivalence : excès de réactif titrant

-5- Courbe 2 = % d'ions CN^-

Courbe 3 = % de HCN

Courbe 4 = % d'ions $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

pK_A se lit sur la courbe de pH à l'intersection de 2 et 3 : on retrouve bien 9,2.

On lit CN^- présent à 40% et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ présent à 60% après la 2^{ème} équivalence. Ces courbes représentent le % « d'entités solubles contenant CN ».

Or on sait que $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{CN}^-] = \text{C}' = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

On retrouve bien 60% et 40%.