

# LC4 Chimie des solutions

Léo Corne

April 2022

## Table des matières

<b>1</b>	<b>pH/pKa</b>	<b>2</b>
1	Définitions et réaction A/B . . . . .	2
1.1	Rappel et def . . . . .	2
1.2	Force relative A/B . . . . .	2
2	pH et prédominance . . . . .	2
2.1	pH . . . . .	2
2.2	Zone de prédominance . . . . .	2
3	Prévision des réactions A/B . . . . .	3
3.1	Réaction prépondérante (RP) . . . . .	3
4	Titration A/B . . . . .	4
4.1	Doage par titration . . . . .	4
4.2	Titration d'un acide fort par une base forte . . . . .	4
4.3	Titration d'un acide faible par une base forte . . . . .	5
4.4	Dosage de polyacides ou de mélanges d'acides . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Complexation</b>	<b>6</b>
1	Présentation des complexes . . . . .	6
1.1	Définition et histoire . . . . .	6
1.2	Etude des ligands . . . . .	6
1.3	Complexes . . . . .	6
2	Etude des équilibres mettant en jeu des complexes de type ML . . . . .	7
2.1	Réaction de complexation et de dissociation . . . . .	7
2.2	Domaine de prédominance . . . . .	7
2.3	Classement sur un axe de pKd . . . . .	7
3	Cas des complexes $ML_n$ . . . . .	7
3.1	Cas où les complexes intermédiaires sont tous stables . . . . .	7
3.2	Cas où les complexes intermédiaires sont instables . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Précipitation</b>	<b>8</b>
1	Etude des précipités . . . . .	8
1.1	Définitions . . . . .	8
1.2	Zones d'existence pour le précipité . . . . .	9
1.3	Classement des couples donneurs-accepteurs sur un axe de pKs . . . . .	9
2	Obtention d'une composition de solution . . . . .	9
2.1	Compétition entre 2 précipités . . . . .	9
2.2	Compétition entre précipité et complexe . . . . .	9

## 1 pH/pKa

### 1 Définitions et réaction A/B

#### 1.1 Rappel et def

Acide (base) capable de libérer (capturer) un  $H^+$ . Définition non restrictive aux solutions aqueuses, A ne pas confondre avec A/B de Lewis.

Couple A/B

Réaction A/B = transfert de proton (prototropie) entre 2 espèces de 2 couples

Constante associée :  $K_a$  constante thermo &  $pK_a = -\log(K_a)$ . Dépend de la température. Cas particulier

$K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$  à 298K

Polyacide (exemple acide phosphorique)

Associativité des constantes thermo pour déterminer la constante de réaction  $K_3 = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$

#### 1.2 Force relative A/B

Acide fort (base forte) associé(e) à base faible (acide faible) : acide (base) totalement dissocié(e)  
Acide fort =  $pK_a$  faible, *Démo* : Plus fort = plus dissocié donc calcul du  $K_a$  plus petit ( $[A^-] > [A^-]$ )  
et  $[HA] < [HA^*]$  à l'éq

Echelles  $pK_a$  :

- $pK_a < 0$  : acide totalement dissocié dans l'eau, acide fort : base conjuguée indifférente dans l'eau. Les acides sont ramenés à  $H_3O^+$ . On ne peut pas leur associer de  $pK_a$  dans l'eau. Ex : HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$
- $pK_a > 14$  : base forte dans l'eau, acide conjugué indifférent. Ex :  $NH_2^-$ , alcoolate, soude et potasse. Tout est ramené à  $HO^-$
- $0 < pK_a < 14$  : On trouve la forme basique et la forme acide en solution aqueuse. Acide et bases faibles dans l'eau. (Attention, "plus fort que" ne veut pas forcément dire "fort")

## 2 pH et prédominance

### 2.1 pH

Sorensen, 1909, défini  $pH = -\log(a(H_3O^+)_{eq})$ . Pour les solutions suffisamment diluées (par rapport à 1M),  $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c}\right)$ . Conclusion pour solutions diluées,  $0 < pH < 14$  (*Démo* :  $[H_3O^+] < 1$  donc  $pH > 0$ , idem avec  $HO^-$ )

### 2.2 Zone de prédominance

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}\right) \text{ (Démo : Facile à partir de def de } K_a)$$

On crée donc les diagrammes de prédominance en comparant pH et  $pK_a$  et donc les concentrations à l'équilibre

Espèce majoritaire =  $[espèce\ majoritaire]_{eq} > 10 \times [espèce\ minoritaire]_{eq}$ . Donc  $pK_a \pm 1$  pour avoir les zones où les espèces sont majoritaires

### 3 Prévision des réactions A/B

De base bec d'équations (valeur des constantes, conservation de la masse, de la charge), bec d'inconnues. On peut faire des simplifications (acide peu ou bec dissocié, milieu acide ou basique - condition sur h par rapport à  $[\text{HO}^-]$ ). IL FAUT TOUJOURS VÉRIFIER LE RÉSULTAT NUMÉRIQUE PAR RAPPORT AUX HYPOTHÈSES. Méthode de la RP pour les cas compliqués :

#### 3.1 Réaction prépondérante (RP)

Une réaction est prépondérante si ces produits sont majoritaires devant ceux des autres réactions possibles

En pratique, souvent la réaction de plus grand  $K^\circ$  donc entre acide et base les plus forts. Mais ATTENTION à vérifier et en plus, dépend des concentrations initiales!

Méthode :

1. Bilan de toutes les espèces introduites, sans oublier le solvant
2. On place sur l'échelle des pKa
3. On fait l'HYPOTHÈSE de la RP entre les plus forts
4. On calcule la constante :
  - $K^\circ < 1$  : réaction non quantitative = RP de controle, on fait un tableau d'avancement
  - $K^\circ = 1$  : la RP ne change pas la composition du milieu
  - $K^\circ > 1$  : RP tellement favorable qu'elle consomme entièrement le réactif limitant : RP très quantitative ; on fait un tableau d'avancement. Puis on refait une RP jusqu'à avoir  $K^\circ \leq 1$

Rq :  $\text{H}_3\text{O}^+$  est majoritaire devant  $\text{HO}^-$  pour  $\text{pH} < 6.5$ , alors  $\text{pH} = -\log C$  avec C la concentration en acide fort pour  $\text{pH} \leq 6.5$ . De même si  $\text{pH} \geq 7.5$  :  $\text{pH} = \text{pKe} - \text{pC}$  (avec C la concentration de base forte)

Ex d'une RP : acide éthanoïque dans l'eau

**Monoacide faible** : Le pH d'une solution de monoacide faible de concentration C vaut :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} + \text{pC})$  SI  $\text{pH} < \text{pKa} - 1$  et  $\text{pH} < 6.5$

Taux de dissociation d'un acide faible :  $\alpha = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_0}$ . acide faible peu concentré = très dissocié! Se rapproche du comportement d'un acide fort!

**Monobase faible** : Le pH d'une solution d'une monobase faible de concentration C vaut :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKe} + \text{pKa} - \text{pC})$  SI  $\text{pH} > \text{pKa} + 1$  et  $\text{pH} > 7.5$

**Solution d'ampholite (espèce amphotère)** :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$  si la réaction  $2\text{HA}^- = \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{A}$  est bien prédominante.

*Démo* : RP avec  $\text{HS}^-$ , RP de controle, tableau d'avancement, où on trouve  $h^2 = K_{a1} \times K_{a2}$ . On vérifie ensuite que l'hypothèse de la RP est bien vérifiée

**Application au titrage de l'acide éthanoïque par la soude** : Calcul du pH après ajout d'un volume de soude : 1ère RP quantitative, après RP  $K=1$ , on obtient les concentrations d'acide éthanoïque et de la base conjuguée, et donc le pH. On vérifie toujours les hypothèses

## 4 Titrage A/B

### 4.1 Doage par titrage

Le but d'un dosage est de déterminer expérimentalement la concentration d'une espèce chimique en solution. Elle peut également permettre de déterminer les constantes thermodynamiques (comme la constante d'acidité) des espèces étudiées

Imprécision sur la mesure du pH :  $\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 2.3\Delta pH$  (maths, dpH dérivée logarithmique). Avec les pH-mètres utilisés, on ne peut pas déterminer la concentration directement avec le pH.

$\Delta pH$	0.01	0.05	0.1
$\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$	2.3%	11.5%	23%

Titrage : méthode destructive ; Bonne réaction de dosage :  $K_{RPdosage} > 10^4$ , **rapide, quantitative et univoque**

Dosage colorimétrique ou par suivi pH-métrique/conductimétrique

Point équivalent : Moment du dosage où les réactifs ont été introduits dans des proportions stoechiométriques. Dans le cas de coeff stoechio = 1, on a  $C_a \times V_a = C_b \times V_{eq}$

### 4.2 Titrage d'un acide fort par une base forte

- Volume initial :  $V_a + V$
- Concentration initiale en acide :  $\frac{C_a V_a}{V_a + V}$
- Concentration initiale en base :  $\frac{C_b V}{V_a + V}$
- RP quantitative  $K^o = K_e^{-1}$

**Avant l'équivalence :** Système équivalent :  $H_3O^+$

- $pH = -\log\left(\frac{C_a V_a - C_b V}{C^o(V_a + V)}\right)$
- Conductivité :  $\sigma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})\frac{C_b}{V_a + V} \times V + (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{HO^-})\frac{C_a V_a}{V_a + V}$ . Si la dilution est négligeable (ou alors conductivité corrigée) :  $\sigma = (\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+})\frac{C_b}{V_a} \times V + \text{cstt} : \text{droite}$

**A l'équivalence :** Système équivalent :  $H_2O$  donc  $pH = 7$

**Après l'équivalence :** Système équivalent  $HO^-$

- $pH = pK_e - \log\left(\frac{C_b V - C_a V_a}{C^o(V_a + V)}\right)$
- Conductivité :  $\sigma = (\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+})\frac{C_b}{V_a + V} \times V + (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})\frac{C_a V_a}{V_a + V}$ . De même, on peut approximer à une droite

[Modélisation Dozzaqueux (ou SimulWin)]

**Remarques :**

1. pH-métrie : départ rectiligne, caractéristique d'un dosage d'un acide fort par une base forte
2. pH-métrie : plus l'acide est dilué, plus le saut de pH est faible (problèmes de précisions)

3. pH-métrie : Méthode des tangentes valable uniquement pour titrage d'un acide fort par une base forte
4. Conductimétrie : les concentrations n'influent pas sur la précision du titrage

**Indicateur coloré :** Un indicateur coloré pour un dosage acido-basique correspond à un couple acide faible / base faible dont les formes acide et basique ont des couleurs différentes. Teinte acide pour  $\text{pH} < \text{pK}_{a_{ind}} - 1$ , teinte sensible pour  $\text{pK}_{a_{ind}} - 1 < \text{pH} < \text{pK}_{a_{ind}} + 1$ , teinte basique pour  $\text{pH} > \text{pK}_{a_{ind}} + 1$ .

Indicateur coloré	pKa	Couleur de l'acide/base
Hélianthine	3.7	rouge/jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	6.8	jaune/bleu
Phénolphtaléine	9.0	incolore/rose

On introduit l'indicateur coloré avec qq gouttes. Pour choisir l'indicateur coloré, il faut que le saut de pH soit suffisant, et que le pH à l'équivalence soit contenu dans la zone de virage

### 4.3 Titrage d'un acide faible par une base forte

Exemple du titrage de l'acide éthanoïque par la soude. Le système ressemble à celui d'acide fort par base forte, l'acide éthanoïque prend la place de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la base conjuguée de  $\text{HO}^-$

**Avant l'équivalence :**

- $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b V}{C_a V_a - C_b V}$
- Rq : A la demie-équivalence  $\text{pH} = \text{pK}_a$  (*Démo* : Les concentration en acide et en base sont égales, on utilise la relation à l'équivalence pour le montrer). ATTENTION : la RP doit bien être la RP de contrôle (vérifier que les concentrations sont bien supérieures à celles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{HO}^-$ )
- Conductivité :  $\sigma' = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{C_b}{V_a} \times V + \text{cstt}$  : droite

**A l'équivalence :** Le système équivalent est une solution de base faible :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log \frac{C_a V_a}{C_o(V_a + V_e)})$

Phénolphtaléine bon indicateur coloré

**Après l'équivalence :**  $\text{HO}^-$  en excès

- $\text{pH} = \text{pK}_e + \log \frac{C_b V - C_a V_a}{C_o(V_a + V)}$
- Conductivité :  $\sigma' = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) \frac{C_b}{V_a} \times V + \text{cstt}$  : droite

**Remarques :**

1. pH-métrie : Courbure initiale caractéristique du titrage d'un acide faible par une base forte
2. pH-métrie : La courbure diminue quand la concentration de l'acide diminue : le comportement se rapproche de celui d'un acide fort (ex :  $C_a = 10^{-4}$  M : courbure a disparue et pH différent de pKa à la demie-équivalence!!)
3. pH-métrie :  $\text{pH} = \text{pK}_a$  à la demie équivalence

**Solution tampon :** Une solution tampon est une solution dont le pH est peu influencé par l'ajout modéré de constituants acides ou basiques, ou par dilution modérée. On obtient une solution tampon :

- On dose un acide faible par une base forte et on s'arrête à la demie-équivalence
- On mélange en quantité égale un acide faible et sa base conjuguée

#### 4.4 Dosage de polyacides ou de mélanges d'acides

Conditions pour qu'ils soient dosés séparément :  $\Delta pK_a \geq 4$

- $0 \leq \Delta pK_a \leq 2$  : les 2 acides sont dosés simultanément
- $2 \leq \Delta pK_a \leq 4$  : le dosage du deuxième acide commence avant la fin du premier ; c'est visible sur la courbe mais non exploitable
- $\Delta pK_a \geq 4$  : les 2 acides sont dosés séparément (exemple : acide phosphorique ; pKa : 2.1/7.2/12.4. on ne verra pas la dernière équivalence.)

En revanche tout est visible sur la conductimétrie

## 2 Complexation

### 1 Présentation des complexes

#### 1.1 Définition et histoire

Domaines très variés : transport du dioxygène dans l'organisme, dans la synthèse chlorophyllienne, lors de l'élimination de par certaines lessives des ions calcium

Découverts par Alfred Werner qui a reçu un prix nobel en 1913 (premier pour la chimie inorganique)

Un complexe est un édifice polyatomique (neutre, positif ou négatif) composé d'un centre métallique (atome ou cation métallique) entouré d'anions ou de molécules appelées ligands. Il existe également des complexes avec plusieurs centres métalliques : complexes polynucléaires.

#### 1.2 Etude des ligands

On peut classer les ligands en fonctions du nombre de liaisons qu'ils forment avec le centre métallique : monodentate ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ), bidentate (éthylènediamine, oxalate, tartrate), tétradentate (N-triacétate), hexadentate (EDTA). Il existe également des ligands ambidentates (l'un ou l'autre des sites d'ancrage)

Nomenclature des ligands :

- anioniques terminent par "o"
- neutre ont leur nom usuel (sauf exceptions : aqua, ammine)

#### 1.3 Complexes

**Nomenclature des complexes :** cf cours de Martin Vérot

**Propriété des complexes :**

- géométrie : à l'aide de VSEPR
- couleur : transition d-d ou à transfert de charge (cf cours de Martin Vérot)

**Intérêt des complexes :**

- Titrage de cations métalliques. Ex : mesure de la dureté de l'eau en dosant les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  par l'EDTA
- Hémoglobine (association de protéines et d'un complexe de fer appelé hème) accepte un ligand  $O_2$
- Machine moléculaire PN 2016 Jean Pierre Sauvage

## 2 Etude des équilibres mettant en jeu des complexes de type ML

### 2.1 Réaction de complexation et de dissociation

**Dissociation :**  $ML = M + L$ , constante  $K_d = \frac{[M]_{eq}[L]_{eq}}{[ML]_{eq}}$

Couple ML/M accepteur de ligand (plus courant), ML/L accepteur de centre métallique (analogie couple A/B : bases et acides de Lewis)  
 $pK_d = -\log K_d$ .  $pK_d$  élevé signifie complexe stable

**Formation :**  $M + L = ML$ ,  $K_f = 1/K_d$

### 2.2 Domaine de prédominance

$$pL = pK_d + \log \frac{[M]_{eq}}{[ML]_{eq}}$$

On peut tracer les diagrammes de prédominance en  $pL$

Comme en A/B, on peut tracer les courbes de répartition des espèces : avec  $c_0 = [M]_{eq} + [ML]_{eq} = [M]_{eq} \times \left( \frac{K_d + [L]_{eq}}{K_d} \right)$ . Donc  $[M]_{eq} = \frac{K_d}{K_d + 10^{-pL}} \times c_0$

### 2.3 Classement sur un axe de $pK_d$

Exemple avec l'EDTA : On Utilise la méthode de la RP

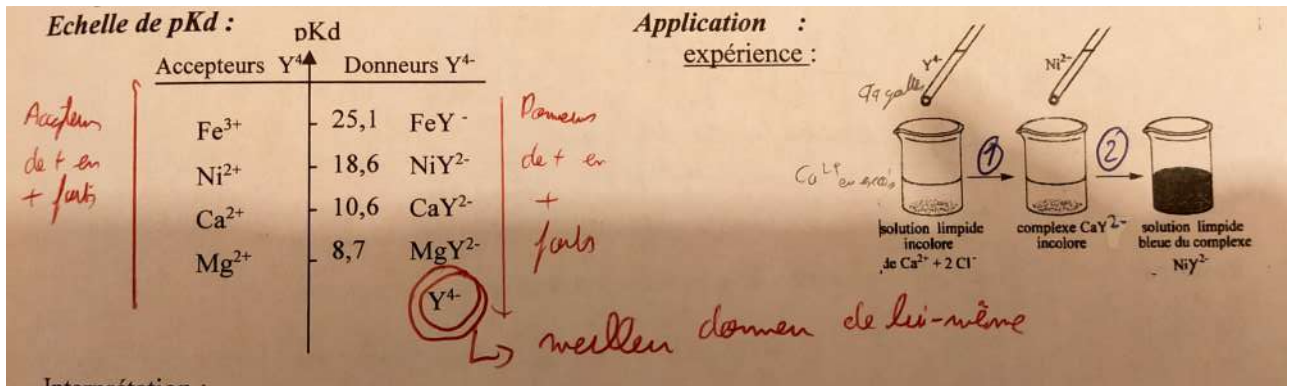


Figure 1 – Echelles de  $pK_d$  avec l'EDTA  $Y^{4-}$

## 3 Cas des complexes $ML_n$

### 3.1 Cas où les complexes intermédiaires sont tous stables

**Constantes de formation/dissociation successives :**  $ML_3 = ML_2 + L K_{d3}$

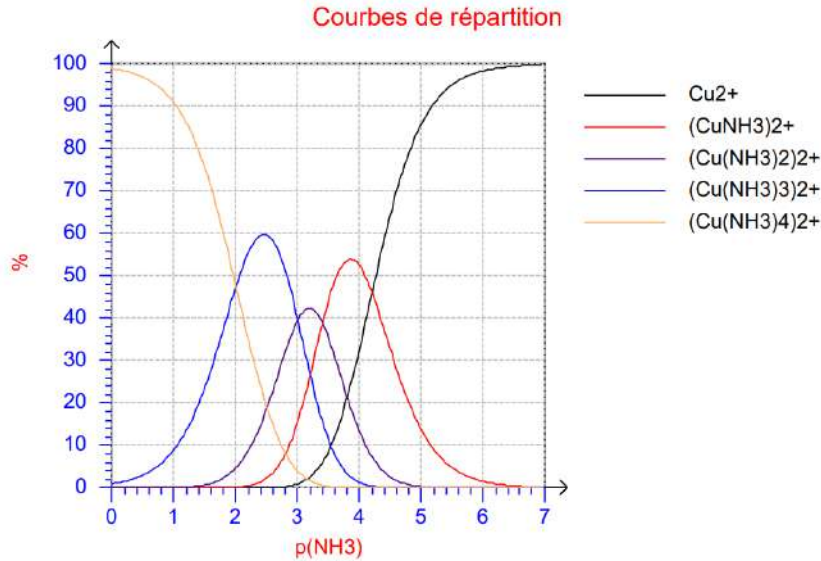
$ML_2 = ML + L K_{d2}$

$ML = M + L K_{d1}$

De même pour la formation :  $ML_2 + L = ML_3 K_{f3} = 1/K_{d3}$

Plus le composé a de ligand, plus il est meilleur donneur de ligand, donc plus le  $pK_d$  est bas (inversement sur le  $pK_d$  augmente pour le meilleur accepteur) :  $pK_{d1} > pK_{d2} > pK_{d3}$

On peut toujours tracer des diagrammes de prédominance et diagrammes de distribution (Exemple celui de Cu avec NH<sub>3</sub>, facile à tracer avec ChimGéné)



**Figure 2** – Diagramme de distribution de Cu avec NH<sub>3</sub> (ChimGéné)

**Constantes de formation/dissociation globales :** Dissociation globale :  $ML_n = M + nL \quad K_D$

Formation globale :  $M + nL = ML_n \quad \beta_n = \frac{1}{K_D}$

Remarque :  $pK_D = + \log \beta_n$

Passage de constantes pas additivité des réactions (ce qui donne le produit des constantes)

On peut toujours utiliser la méthode de la RP, même avec ces complexes intermédiaires stables

### 3.2 Cas où les complexes intermédiaires sont instables

**Exemple de Ag(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> :**  $pK_{d1} = 3.3 < pK_{d2} = 3.9$  : Inhabituel, les domaines de prédominance de Ag(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> sont disjoints

Il ne faut alors pas considérer Ag(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, mais la constante globale de formation de Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>

## 3 Précipitation

### 1 Etude des précipités

#### 1.1 Définitions

**Précipités :** Les précipités sont des composés présents sous forme solide en solution. Ils sont forcément de charge nulle. Constitués de cations  $M^{y+}$  et d'anions  $L^{x-}$ , ils sont notés  $M_xL_y(s)$ .

Ils sont caractérisés par une très faible solubilité

**Réactions et constantes thermo :** Réaction de dissociation :  $M_xL_y(s) = x M^{y+} + y L^{x-}$ . La réaction admet une constante d'équilibre si la solution est saturée :  $K_s = a(M^{y+})^x a(L^{x-})^y$ .  $pK_s = -\log(K_s)$

**Condition de précipitation :** On peut utiliser le quotient de réaction pour prédire si on pourra écrire l'équation de Ks. On ne le peut que si toutes les espèces sont dans le milieu

La solubilité  $s$  (mol/L) d'un solide dans un solvant est la quantité maximale que l'on peut dissoudre de ce solide dans ce solvant pour obtenir un litre de solution.

Exemple pour  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  :  $[\text{Ag}^+] = 2s$  et  $[\text{CO}_3^{2-}] = s$  donc  $K_s = 4s^3$

**Effet d'ions communs :** Il y a un effet d'ions communs dans les 2 cas suivants :

- si  $\text{M}_x\text{L}_y(\text{s})$  est dissous dans une solution contenant déjà des ions  $\text{M}^{y+}$  ou  $\text{L}^{x-}$
- si une solution contenant des ions  $\text{M}^{y+}$  ou  $\text{L}^{x-}$  est ajoutée à une solution obtenue par dissolution de  $\text{M}_x\text{L}_y(\text{s})$ .

Par effet d'ions communs la solubilité d'un précipité diminue.

## 1.2 Zones d'existence pour le précipité

On ne parle pas de zone de prédominance mais de zones d'existence. On cherche la concentration en L pour  $\text{ML}(\text{s})$  par exemple :  $pL = pK_s - pM$  avec  $pM$  fixé. On peut faire une échelle de pL

## 1.3 Classement des couples donneurs-accepteurs sur un axe de pKs

Analogue à celui des complexes. Un cation seul est toujours le meilleur donneur de lui même

# 2 Obtention d'une composition de solution

Il y a des cas sans compétition, mais ce n'est pas toujours le cas

## 2.1 Compétition entre 2 précipités

On applique et on vérifie l'hypothèse de la RP en comparant les couples sur une échelle de pKs. Exemple pour la compétition entre la formation de  $\text{AgI}$  ( $pK_s = 16.1$ ) et  $\text{AgCl}$  ( $pK_s = 9.8$ ).  $\text{AgI}$  se forme en premier

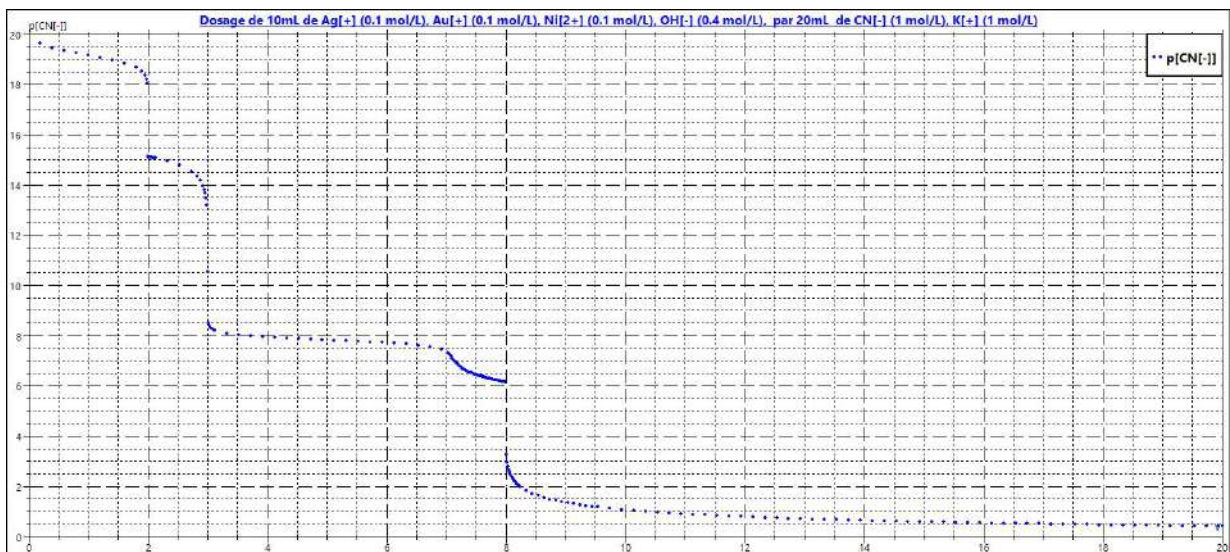
## 2.2 Compétition entre précipité et complexe

On considère l'exemple suivant : Titrage d'une solution d'ions ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$   $C=0.1$  M,  $V = 10$  mL) par  $\text{CN}^-$  à 1 M. Les données sont  $pK_D(\text{Au}(\text{CN})_2^-) = 38.4$ ,  $pK_D(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 20.0$ ,  $pK_D(\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}) = 28.0$ ,  $pK_s(\text{AgCN}) = 16.1$

Les points anguleux sont systématiquement le signe de **l'apparition ou de la disparition d'un précipité!**

Il faut s'intéresser à tous les couples donneurs accepteurs de  $\text{CN}^-$  mais pour pouvoir comparer les forces respectives, il faut ramener à 1  $\text{CN}^-$  échangé!! Pour cela on réécrit les équation de réaction (Ex :  $1/2 \text{Au}(\text{CN})_2^- = 1/2 \text{Au}^+ + 1 \text{CN}^-$  :  $pK_{D'} = 1/2 pK_D = 19.2$ )

Accepteurs de $\text{CN}^-$	pK	Donneurs de $\text{CN}^-$
$\frac{1}{2} \text{Au}^+$	19.2	$\frac{1}{2} \text{Au}(\text{CN})_2^-$
$\text{Ag}^+$	16.1	$\text{AgCN}(\text{s})$
$\frac{1}{2} \text{Ag}^+$	10.0	$\frac{1}{2} \text{Ag}(\text{CN})_2^-$
$\frac{1}{4} \text{Ni}^{2+}$	7.0	$\frac{1}{4} \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
$\text{AgCN}(\text{s})$	3.9	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
		$\text{CN}^-$



**Figure 3** – Visualisation de la compétition entre formation de complexe et de précipité (Dozzaqueux)  $pCN = f(V_{CN})$

Par ajout de  $CN^-$  les RP sont :

1.  $Au^+ + 2 CN^- = Au(CN)_2^-$   $K = 10^{+38.4}$ ,  $Au^+$  est donc consommé,  $n_{CN^-} = 2 n_{Au^+}$  donc  $V_{e1} = 2 \times 10 \times 0.1 = 2.0$  mL
2.  $Ag^+ + CN^- = AgCN(s)$   $K = 10^{16.1}$ . On forme un précipité : point anguleux.  $V_{e2} - V_{e1} = 0.1 \times 10$  donc  $V_{e2} = 3.0$  mL
3.  $Ni^{2+} + 4 CN^- = Ni(CN)_4^{2-}$   $K = 10^{+28.0}$ .  $V_{e3} - V_{e2} = 4 \times 10 \times 0.1$  donc  $V_{e3} = 7.0$  mL
4. Il faut rajouter un accepteur sur l'échelle des pK :  $AgCN(s)$ , pour le couple  $Ag(CN)_2^- / AgCN(s)$ . La RP devient :  $AgCN(s) + CN^- = Ag(CN)_2^-$   $K = 10^{3.9}$ .  $n_{CN^- \text{ ajout}} = n_{AgCN} = n_{Ag^+, \text{ initial}}$  donc  $V_{e4} - V_{e3} = 0.1 \times 10$  soit  $V_{e4} = 8.0$  mL.  $AgCN(s)$  a donc disparu du milieu car consommé. On fait disparaître un précipité : point anguleux

#### 4 Exemple de RP dans des systèmes Redox avec précipité et complexe : Lixivation du cuivre

Voir le protocole de lixivation du cuivre - Une vie de cuivre sur le site de Lise Boutenègre.

Cet exemple permet l'utilisation de diagramme E-Ph pour étudier la séparation du cuivre d'un minéral en formant des complexes et des précipités.