

**Exercice 8**

a.

■ Analyse des courbes donnant l'évolution des % des espèces

les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne sont impliqués dans aucune réaction jusqu'à  $V = 15 \text{ mL}$  ( % = 100) et qu'ils disparaissent ensuite ; ils participent alors à la réaction support de dosage .

Parrallèlement le % des ions complexes  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  devient non nul à partir de 15 mL et atteint la valeur maximale pour  $V = 36 \text{ mL}$  .

On en déduit l'équation bilan de la réaction support de dosage pour  $V_{e1} < V < V_{e2}$  :



■ Analyse de la courbe donnant l'évolution du pH

Le pH augmente pour  $V > 0 \text{ mL}$  , ce qui s'interprète par la disparition des ions  $\text{H}^+$  initialement présents et on observe une variation importante du pH autour de  $V = V_{e1} = 15 \text{ mL}$

En d'autres termes les ions  $\text{H}^+$  sont dosés pour  $0 < V < V_{e1}$  ; le bilan de la réaction de dosage s'écrit :



La connaissance des deux réactions de dosage permet de déterminer les valeurs de  $n_1$  et  $n_2$  : il suffit d'écrire les relations aux équivalences .

■ Application à la détermination de  $n_1$  et  $n_2$

A partir des stoechiométries des réactions support de dosage :

$$\begin{aligned} n(\text{CN}^-)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{H}^+)_0 & : & C V_{e1} = n_2 & \quad n_2 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n(\text{CN}^-)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = 6 n(\text{Fe}^{2+}) & \quad C(V_{e2} - V_{e1}) = 6n_1 & \quad n_1 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

**b. Expression du pH pour  $V = V_{e1}$** 

La détermination du pH nécessite de connaître la composition de la solution.

Pour  $V < V_{e1}$  , seule la réaction (1) se produit et compte tenu de la définition de l'équivalence , pour  $V = V_{e1} = 15 \text{ mL}$  , la totalité des ions  $\text{H}^+$  ont été consommés par la réaction (1) , de même que la totalité des ions cyanure ajoutés .

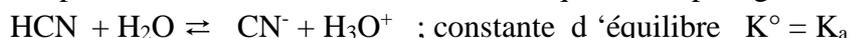
Ainsi pour  $V = V_{e1}$  , les espèces présentes dans la solution sont  $\text{HCN}$  ( $n_2$  moles) et  $\text{Fe}^{2+}$  ( $n_1$  moles) . Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  n'ayant pas de propriétés acides , le calcul du pH se ramène donc au calcul du pH d'une solution d'acide  $\text{HCN}$  .

Application de la méthode classique : bilan des espèces / réaction possible/ ...

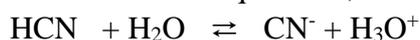
Pour une solution d'acide  $\text{HCN}$

Espèces « introduites » :  $\text{HCN}$  ,  $\text{H}_2\text{O}$

Réaction possible et associée à la constante d'équilibre la plus grande



Bilan de matière à l'équilibre , on note  $C$  la concentration de  $\text{HCN}$  :  $C = n_2 / V_{\text{total}}$  ( $V_{\text{total}} = 100 + 15 \text{ mL}$ )



$$\begin{array}{c} C \\ C - x \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} x & x \end{array}$$

LAM :

$$K_a = K^\circ = \frac{x^2}{C-x} : \text{équation vérifiée par } x$$

Pour déterminer le pH , il suffit alors de résoudre l'équation vérifiée par x :  $pH = -\log ([H_3O^+]) = -\log x$

Pour faciliter cette résolution , on introduit une hypothèse simplificatrice :

Hypothèse : réaction peu avancée ( liée à valeur de  $K^o < 10^{-4}$  ), ce qui se traduit  $x \ll C$

$$\text{Alors } K_a \approx \frac{x^2}{C} \text{ et } x \approx \sqrt{CK_a} \text{ d'où } \boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)}$$

Cette relation est celle attendue par l'énoncé : elle permet de déterminer la valeur de  $K_a$  .

On lit sur la courbe pour  $V = V_{e1}$   $pH = 5$  ,  $C = 15/115 = 0,130$  **pKa = 9,1**

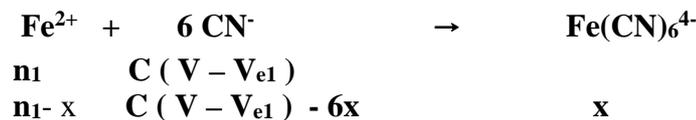
$K_a = 10^{-9,1}$  permet de valider l'hypothèse simplificatrice .

c. La encore il faut connaître la composition de la solution pour répondre à la question.

Pour  $V = V_{e1}$  : solution composée de HCN ( $n_2$  mole) et  $Fe^{2+}$  ( $n_1$  mole)

Pour  $V_{e1} < V < V_{e2}$  : la réaction ( 1) se produit , elle est quantitative et les ions  $CN^-$  introduits sont en défaut par rapport aux ions  $Fe^{2+}$

**Bien comprendre : la quantité des ions cyanure réagissant sur  $Fe^{2+}$  est celle introduite APRES  $V_{e1}$   
D'où le bilan pour un volume V total introduit**



Réaction quantitative et  $CN^-$  limitant se traduit par  $C(V - V_{e1}) - 6x = 0$

Conclusion : pour  $V_{e1} < V < V_{e2}$  , la solution est composée de

$Fe^{2+}$  :  $n_1 - C(V - V_{e1}) / 6$        $Fe(CN)_6^{4-}$  :  $C(V - V_{e1}) / 6$

HCN :  $n_2$

**Pour déterminer pCN et pH , il suffit de revenir aux constantes d'équilibre :**

$$\beta = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}][CN^-]^6} = \frac{\frac{C(V - V_{e1})}{6}}{n_1 - \frac{C(V - V_{e1})}{6} \cdot \frac{C(V - V_{e1})}{6}} \quad \text{d'où} \quad pCN = -\log([CN^-]) = \frac{1}{6} \left( \log \beta + \log \left( \frac{n_1 - \frac{C(V - V_{e1})}{6}}{\frac{C(V - V_{e1})}{6}} \right) \right)$$

Avec  $C(V_{e2} - V_{e1}) = 6n_1$

$$\boxed{pCN = \frac{1}{6} \left( \log \beta + \log \left( \frac{V_{e2} - V_{e1}}{V - V_{e1}} \right) \right)}$$

$$K_a = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]} \quad pH = pK_a + \log \left( \frac{[CN^-]}{[HCN]} \right) = pK_a - pCN - \log \left( \frac{n_2}{V_{tot}} \right)$$

$$\boxed{pH = pK_a + \log \left( \frac{[CN^-]}{[HCN]} \right) = pK_a - pCN - \log \left( \frac{CV_{e1}}{100 + V} \right)}$$