

## Corrigé exercice 22

### SOLUBILITÉ DU CYANURE D'ARGENT

**N.B.** La solubilité  $S$  dans cet exercice représente la concentration totale de AgCN dissous. Or il existe deux espèces en solution, l'ion  $\text{Ag}^+$  libre et le complexe  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Par conséquent :

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

Comme  $S$  présente des paliers, cela signifie qu'on a arbitrairement limité la solubilité à une valeur maximale finie, ici  $S = 10^{-2,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , au-delà de laquelle le solide est considéré comme « très soluble ».

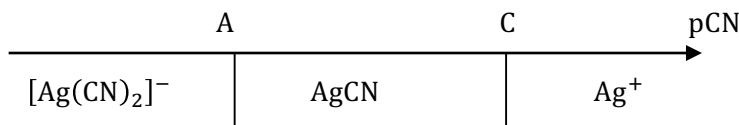
Il s'agit bien d'une valeur *maximale* de  $S$  car d'une valeur *minimale* de  $\text{p}S = -\log S$ .

1) On peut définir deux couples donneur/accepteur successifs de la particule  $\text{CN}^-$  :  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{AgCN}$  et  $\text{AgCN}/\text{Ag}^+$ .

En abscisse  $\text{pCN}$ , le milieu le plus pauvre est pour les valeurs les plus élevées de  $\text{pCN}$ , c'est donc a priori le domaine de prédominance de l'accepteur  $\text{Ag}^+$ .

Pour les valeurs faibles de  $\text{pCN}$ , la concentration en ligand est forte, c'est donc le domaine de prédominance du complexe  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

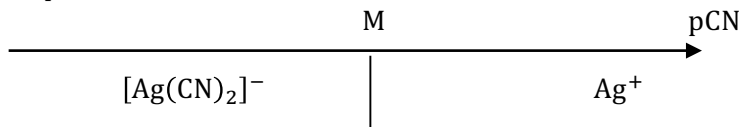
Le précipité AgCN est présent entre les points A et C. Ceci est confirmé par le fait que A et C sont des **points anguleux**, ce qui traduit une rupture d'équilibre caractéristique de la disparition ou de l'apparition d'un précipité. D'autre part,  $\text{p}S = -\log S$  étant plus élevée dans cette zone, cela signifie que la solubilité est plus basse, autrement dit que la solution est saturée.



**N.B.** Le domaine AC est le domaine **d'existence** du précipité AgCN. La valeur de  $S = 10^{-2,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  correspond à la concentration de tracé de ce diagramme.

2) Comme on connaît la valeur de  $\beta$  (constante d'équilibre de  $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ), on peut aussi tracer le diagramme de prédominance du couple  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}^+$ . La frontière s'établit en

égalant donneur et accepteur dans  $\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$ , soit  $[\text{CN}^-]_{fr} = \sqrt{\frac{1}{\beta}}$  et  $\text{pCN}_{fr} = \frac{1}{2} \log \beta = 10,5$ . Il s'agit du point M :



Au point C, la concentration du complexe est donc négligeable, on peut alors écrire :

$$S \approx [\text{Ag}^+]_C = 10^{-2,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La concentration de  $\text{CN}^-$  se déduit de l'abscisse du point C :

$$[\text{CN}^-]_C = 10^{-14,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le précipité étant présent en ce point (frontière d'existence), on peut appliquer la loi de l'équilibre chimique à la réaction de dissolution  $\text{AgCN} = \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$  :

$$K_s = Q_c = [\text{Ag}^+]_C [\text{CN}^-]_C = 10^{-16,0}$$

3) Sur le segment DC, la concentration du complexe est négligeable. Donc  $S \approx [\text{Ag}^+]$ . Le précipité étant présent, on a donc :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = S[\text{CN}^-]$$

$$S = K_s / [\text{CN}^-]$$

L'équation de la courbe est donc :

$$\begin{aligned} pS &= pK_s - p\text{CN} = 16 - p\text{CN} \\ \text{La pente de la courbe } pS &= f(p\text{CN}) \text{ est donc de } -1. \end{aligned}$$

Sur le segment AB, la concentration de  $\text{Ag}^+$  est négligeable. Donc  $S \approx [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

Il y a deux méthodes pour trouver l'équation de la courbe.

\* on applique  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]$  et on utilise  $\beta$  pour exprimer  $[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{\beta[\text{CN}^-]^2}$ , ce qui donne :

$$K_s = \frac{S}{\beta[\text{CN}^-]} \Rightarrow S = K_s \beta [\text{CN}^-]$$

\* soit on exprime que, puisque  $[\text{Ag}^+]$  est négligeable, la réaction de dissolution pertinente en excès de ligand est  $\text{AgCN} + \text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , réaction de constante  $K^\circ = \beta K_s$  car somme de la dissolution et de la complexation. On applique alors :

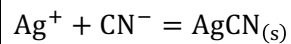
$$K^\circ = \beta K_s = \frac{S}{[\text{CN}^-]} \Rightarrow S = K_s \beta [\text{CN}^-]$$

Finalement, l'équation de la courbe est :

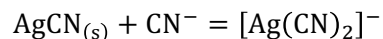
$$\begin{aligned} pS &= pK_s - \log \beta + p\text{CN} = -5 + p\text{CN} \\ \text{La pente de la courbe } pS &= f(p\text{CN}) \text{ est donc de } +1. \end{aligned}$$

4) Une solution ne contenant pas d'ions  $\text{CN}^-$  a un  $p\text{CN}$  infini. On provient donc de la droite du diagramme. Tant qu'on est à droite de C, il ne se passe rien, la concentration du complexe est infime et le précipité est absent.

Au point C, le premier grain de précipité apparaît. La solution devient saturée en  $\text{AgCN}$ . Quand on se déplace de C à D, la solubilité chute à cause de la réaction de précipitation quasi-totale :



À partir de M, la solubilité commence à remonter au fur et à mesure qu'on ajoute du ligand. Ceci est la **redissolution du précipité sous forme de complexe**, réaction quasi-totale d'équation :



Au point A, le dernier grain de précipité disparaît. La solution est limpide et tout l'argent est complexé en  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , à l'exception de traces de  $\text{Ag}^+$  de plus en plus infimes au fur et à mesure qu'on ajoute un excès de ligand.