

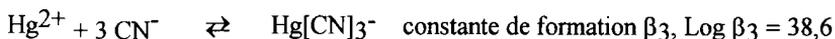
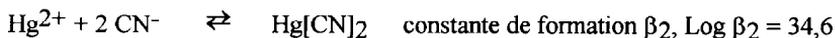
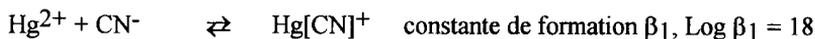
DETERMINATION DES RP A L'AIDE DES DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE.

Jean-Yves MAGNA
Lycée Blaise Pascal
18-20 Rue A. Fleming
BP 55 91401 Orsay cedex

Résumé : la prise en considération des échanges particuliers permet de décrire aisément un système complexe à l'aide du modèle de la réaction prédominante (RP).

Etudions le comportement d'une solution contenant des ions mercure(II) et un acide fort dans laquelle on introduit des ions cyanure.

Le mercure (II) peut former quatre complexes avec les ions cyanures selon :



Le cyanure appartient au couple HCN/CN^- de $\text{p}K_a = 9,2$.

Lors de l'introduction des ions cyanure, il y a donc compétition entre les ions mercure(II) et les protons en solution (notés H^+).

Nous pouvons représenter sur un axe gradué en pCN ($-\text{Log}([\text{CN}^-])$) les domaines de prédominance des 7 espèces qui échangent les ions cyanure.

Il y a d'un côté les cinq espèces à base de mercure : Hg^{2+} et les quatre complexes et d'un autre côté H^+ et HCN .

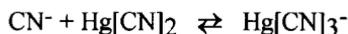
Détermination des domaines de prédominance des espèces à base de mercure.

Lorsque pCN augmente, le cyanure est de moins en moins présent en solution, donc l'espèce stable en contient de moins en moins. Nous prévoyons l'enchaînement suivant des domaines lorsque pCN croît : $\text{Hg}[\text{CN}]_4^{2-}$ puis $\text{Hg}[\text{CN}]_3^-$ puis $\text{Hg}[\text{CN}]_2$ puis $\text{Hg}[\text{CN}]^+$ et enfin Hg^{2+} .

Pour établir la frontière qui sépare deux domaines de prédominance, il suffit de rechercher la valeur de pCN qui correspond à une équimolarité des deux espèces en équilibre.

Pour cela il suffit d'écrire l'équation de la réaction qui, à l'aide de la "particule échangée" (ici CN^-), transforme l'espèce de droite (**accepteur de cyanure**) en celle de gauche (**donneur de cyanure**). Il faut alors déterminer la constante de cet équilibre et y traduire la notion de frontière.

Exemple : entre $\text{Hg}[\text{CN}]_2$ (**accepteur**) et $\text{Hg}[\text{CN}]_3^-$ (**donneur**), l'équilibre s'écrit

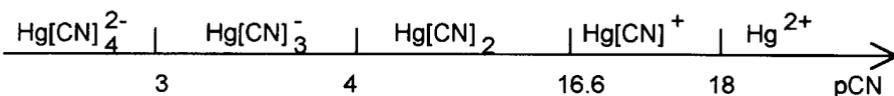


Il est clair que sa constante K est β_3 / β_2 car le complexe $\text{Hg}[\text{CN}]_3^-$ est formé et le complexe $\text{Hg}[\text{CN}]_2$ détruit.

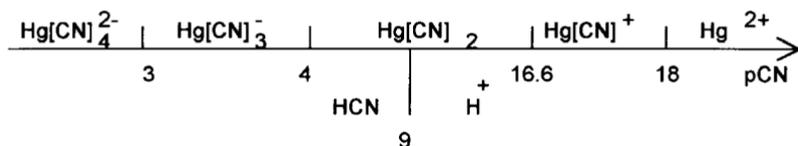
Nous avons $K = [\text{Hg}[\text{CN}]_3^-] / ([\text{CN}^-] [\text{Hg}[\text{CN}]_2])$. Ceci se traduit en logarithme par :

$\text{pCN} = \text{Log } K + \text{Log} ([\text{donneur}] / [\text{accepteur}])$. La frontière recherchée se situe donc à $\text{pCN} = \text{Log } K$.

En agissant de même pour les autres frontières, l'on obtient le diagramme de prédominance suivant :



Pour HCN/CN^- il est facile de voir que H^+ prédomine par rapport à HCN pour $\text{pCN} > \text{pKa}$ et inversement. Le diagramme complet est le suivant :



Exploitation de ce diagramme :

Essayons de prévoir le comportement d'une solution de volume $V_0 = 100 \text{ mL}$, initialement à $C = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ en nitrate mercurique et à $C' = 0,020 \text{ mol L}^{-1}$ en acide nitrique dosée par une solution à $C'' = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ en cyanure de sodium.

Nous remarquons que les domaines de prédominance des complexes $\text{Hg}[\text{CN}]_3^-$ et $\text{Hg}[\text{CN}]^+$ sont très étroits. Leur prédominance sera limitée.

Nous aurons trois temps :

Le premier temps verra la transformation des ions mercure en complexe mono dicyané. Ceci peut être décrit par deux **RP indépendantes** telles que :



$\text{CN}^- + \text{Hg}[\text{CN}]^+ \rightleftharpoons \text{Hg}[\text{CN}]_2$ de constante β_2/β_1 (**système successif**)

ou par le système parallèle :



Le second temps verra le dosage des protons selon : $\text{H}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN}$ (constante $1/K_a$)

Le dernier temps verra la transformation du complexe dicyané en complexe tri puis tétra cyané. Ceci pouvant être décrit par deux réactions successives simultanées ou parallèles simultanées. Comme le domaine de prédominance du complexe tétracyané commence à $\text{pCN} = 3$, il n'est pas possible de qualifier de totales (au sens de très déplacées) les réactions qui forment ce système. En effet, lors de la consommation du complexe dicyané, la quantité de matière du cyanure libre n'est pas négligeable devant celle introduite.

Première conclusion :

Si ce dosage est suivi en pHmétrie, le seul saut de pH observable correspondra au deuxième temps. Le pH final sera proche de celui d'un tampon HCN/ CN⁻. La détermination de C et de C' est donc impossible par cette méthode.

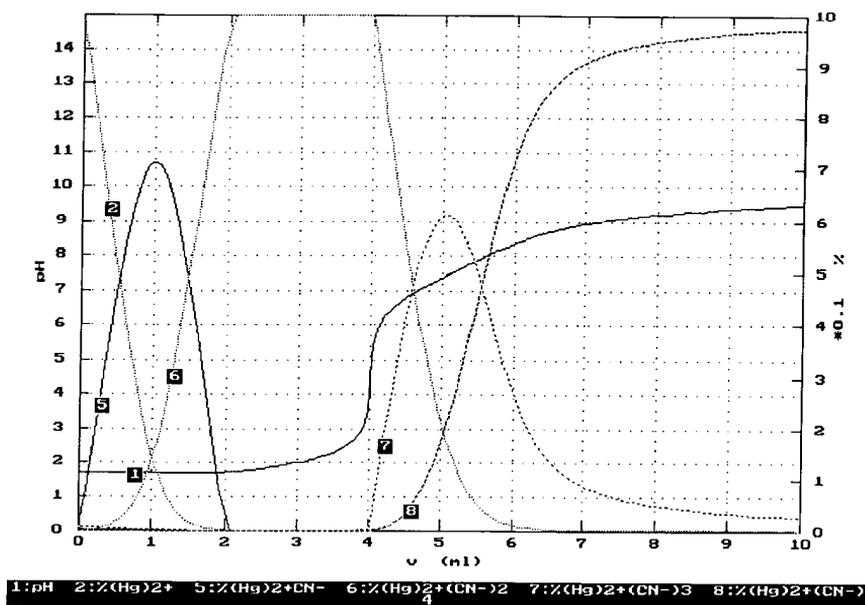
La simulation réalisée avec **Simultit** confirme parfaitement cette description. (voir figure). L'analyse des courbes de répartition des espèces montre que :

Pour $0 < V < 2$ mL les ions mercure(II) sont consommés, le premier complexe se forme

tout d'abord quasiment seul puis le second complexe est créé et devient ultra prédominant vers $V = 2$ mL.

Entre 2 et 4 mL, le complexe Hg[CN]₂ est stable et ce sont les protons qui sont consommés.

Au delà de 4 mL, il y a une brève hégémonie du complexe tricyané puis une formation progressive du complexe tétracyané.



Il apparait clairement que les complexes $\text{Hg}[\text{CN}]^+$ et $\text{Hg}[\text{CN}]_3^-$ ne sont que très brièvement majoritaires, phénomène lié à l'étroitesse de leur domaine de prédominance.

Les deux premiers temps sont constitués de réactions très déplacées dans le sens direct (totales), tandis que le troisième temps fait intervenir des réactions partielles : il faut beaucoup plus de 2 mL de cyanure pour achever péniblement de transformer le complexe dicyané en complexe tétracyané.

Deuxième conclusion :

Pour suivre ce dosage par potentiométrie, il faut réaliser une électrode sensible aux ions mercure(II). Pour cela il suffit de tremper dans du mercure un fil d'argent. Une fois le fil amalgamé au mercure, l'on dispose d'une électrode sensible au couple Hg(II)/Hg . Une référence type calomel convient parfaitement.

Par potentiométrie, l'on prévoit un saut important de potentiel à la fin du premier temps (pCN passant brutalement du voisinage de 16 à celui de 9) puis un saut plus faible à la fin du second (pCN passant du voisinage de 9 à celui de 4).

Il est alors possible de déterminer C et C' car les deux renseignements sont complémentaires.

La simulation présentée ci-après le confirme. Le premier volume repérable est $V_1 = 2,0$ mL et le second $V_2 = 4,0$ mL.

Le bilan des transformations entre le volume initial et V_1 s'écrit :



A l'équivalence, la stoechiométrie est réalisée, ainsi

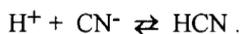
$$2 n(\text{Hg}^{2+})_{\text{initial}} = n(\text{CN}^-)_{\text{à } V_1}$$

Soit : $2 C V_0 = C' V_1$.

Il faut bien insister ici sur la différence qu'il y a entre un bilan, simple comptabilité entrée/sortie, et l'analyse des différentes RP possibles. La démarche de la RP est la recherche d'un chemin plausible pour les transformations, le bilan ne prétend pas interpréter les transformations qui se produisent dans le système.

Lorsqu'un "acte" est décrit par une RP unique, il y a alors identité entre la RP et le bilan.

Pour le second temps, la RP est unique, elle s'écrit donc comme le bilan de la transformation :



Nous avons alors

$$C^0V_0 = C^{\infty}(V_2 - V_1).$$

Référence : Logiciel Simultit 2 (Maurice Roche, Langage et Informatique).

