

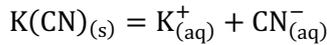
plus électronégatif que le carbone.

N se voit donc attribuer 8 électrons, à comparer à ses 5 électrons de valence : $n. o. (N) = -III$

C n'a plus que 2 électrons, à comparer à ses 4 électrons de valence : $n. o. (C) = +II$

Dans l'ion CN^- : $n. o. (N) = -III$ et $n. o. (C) = +II$

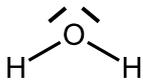
5) La réaction de constante K_s est, par définition, la dissolution du solide ionique en ses ions constitutifs :



Or $K_s = 10^{-pK_s} = 10^{+2,08} \gg 1$, ce qui indique que la réaction de dissolution est *a priori* très favorable thermodynamiquement, autrement dit que **$K(CN)_{(s)}$ est très soluble dans l'eau.**

Une réponse plus rigoureuse consiste à dire que pour **saturer** de l'eau en y dissolvant $K(CN)_{(s)}$, il faut que les concentrations $[K^+] = [CN^-] = C_s$ atteignent une valeur telle que $K_s = \frac{[K^+][CN^-]}{(c^\circ)^2} = \left(\frac{C_s}{c^\circ}\right)^2$, soit une concentration de saturation de $C_s = (\sqrt{K_s})c^\circ \approx 11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette concentration est très élevée par rapport aux concentration usuelles en solution aqueuse.

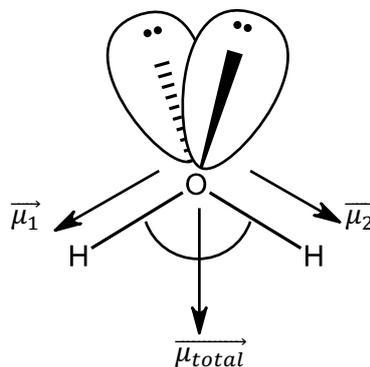
6) Structure de Lewis de l'eau :



Pour déterminer si la molécule est polaire, on détermine tout d'abord sa géométrie par la méthode VSEPR. Étant du type AX_2E_2 , la géométrie dérive du tétraèdre régulier, la molécule est donc coudée, avec un angle \widehat{HOH} mesurant un peu moins de 109° (à cause du caractère plus répulsif des doublets non liants).

O étant plus électronégatif que H, les liaisons O – H sont polarisées. En ajoutant les vecteurs moment dipolaire de chacune des liaisons O – H, on montre ainsi que la molécule d'eau possède un moment dipolaire total non nul :

L'eau est une molécule polaire.



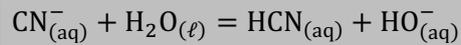
Lorsque le solide ionique $K(CN)_{(s)}$ se dissout dans l'eau, il libère ses ions constitutifs $K_{(aq)}^+$ et $CN_{(aq)}^-$. Ceci est très favorable pour deux raisons :

- l'eau étant polaire, elle solvate très bien les ions par des **interactions ion/dipôle** (et elle peut aussi donner des liaisons hydrogène pour solvater encore davantage l'anion CN^-) ;
- l'eau est un **solvant très dissociant** car sa permittivité relative $\epsilon \approx 80$ est particulièrement élevée. Ainsi, les ions se séparent très facilement dans ce solvant car ils s'attirent environ 80 fois moins que dans le vide.

7) Comme on l'a dit précédemment, $K(CN)_{(s)}$ est très soluble dans l'eau. La concentration apportée de $C_0 = \frac{n_0}{V_{\text{fiole}}} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est bien inférieure à la concentration de saturation (la *solubilité*) et la

solution obtenue est alors limpide. La dissolution de $K(CN)_{(s)}$ est totale : elle conduit à apporter les ions $[K^+]_0 = [CN^-]_0 = C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On signale que la solution devient alors basique, c'est-à-dire qu'une réaction crée des ions $HO^-_{(aq)}$. Or l'énoncé fournit le $pK_a = 9,2$ du couple $HCN_{(aq)}/CN^-_{(aq)}$, ce qui signifie que **CN^- est une base faible**. La réaction responsable de l'apparition des ions $HO^-_{(aq)}$ est donc :



Cette réaction peut s'obtenir en soustrayant la réaction de constante K_a ($HCN_{(aq)} = H^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$) à l'autoprotolyse de l'eau de constante K_e ($H_2O_{(\ell)} = H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$).

Sa constante d'équilibre vaut donc :

$$K^\circ = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-14+9,2} = 10^{-4,8}$$

Cette réaction est a priori très peu avancée à l'équilibre car on sait que $\text{pH} \approx 11$: on est donc largement dans le domaine de prédominance de CN^- . Cette hypothèse est également cohérente avec le fait que $K^\circ \ll 1$.

La résolution se fait donc ainsi :

	$CN^-_{(aq)}$	$HCN_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$
Concentrations apportées	C_0	0	0
Concentrations à l'équilibre	$C_0 - x \approx C_0$ (hypothèse réaction peu avancée)	x	x

On applique la loi de Guldberg et Waage à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{x^2}{C_0 c^\circ}$$

.. et on trouve :

$$x = \sqrt{K^\circ C_0 c^\circ} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien négligeable devant C_0 (à environ 1% près, ce qui est largement suffisant pour calculer le pH avec un chiffre après la virgule) : **l'hypothèse de la réaction peu avancée est donc validée**.

Pour obtenir le pH, on calcule :

$$[H^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} (c^\circ)^2 = \frac{K_e}{x} (c^\circ)^2 = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est tout à fait négligeable devant x , ce qui signifie que l'autoprotolyse de l'eau, qui a créé ces ions $H^+_{(aq)}$, est négligeable dans cette question.

Finalement :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[H^+]}{c^\circ}\right) = 11,1$$

II) Synthèse du cyanure de potassium

8) Une solution tampon contient les deux membres d'un couple A/B, de pK_a voisin du pH souhaité, dans des concentrations suffisamment importantes.

Elle possède les deux propriétés suivantes :

- son pH varie peu par ajout modéré d'acides et de bases ;
- son pH est invariant par dilution modérée.

9) D'après le tableau des pK_a fourni dans l'énoncé, on voit que pour réaliser une solution tampon de $pH = 12,0$, il faut réaliser une solution contenant les espèces phosphorées HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} , car le pK_a du couple HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} vaut 12,3 et n'est donc qu'à 0,3 unités du pH souhaité.

Ces anions sont contenus dans les solides ioniques K_2HPO_4 et K_3PO_4 respectivement. On va donc dissoudre une masse m_1 de K_2HPO_4 et une masse m_2 de K_3PO_4 dans une fiole jaugée de 1 litre de manière à apporter les ions souhaités.

Afin de déterminer les masses à dissoudre, on détermine les concentrations souhaitées d'après les indications de l'énoncé :

- la concentration totale en espèces phosphorées doit valoir : $[HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = C = 1,000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

- le pH doit valoir : $pH = 12,0 = pK_a + \log\left(\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}\right) = 12,3 + \log\left(\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}\right)$, soit : $\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 10^{-0,3} = 0,50$.

On en déduit qu'on veut obtenir les concentrations :

$$[HPO_4^{2-}] = 0,67 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [PO_4^{3-}] = 0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le volume demandé étant de 1,000 L, cela signifie qu'on doit apporter :

0,67 mol d'ions HPO_4^{2-} , donc 0,67 mol de K_2HPO_4 ($M_1 = 174,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), soit $m_1 = 117 \text{ g}$;

0,33 mol d'ions PO_4^{3-} , donc 0,33 mol de K_3PO_4 ($M_2 = 212,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), soit $m_2 = 70 \text{ g}$.

Le protocole est donc le suivant :

- dans des coupelles, peser $m_1 = 117 \text{ g}$ de $K_2HPO_{4(s)}$ et $m_2 = 70 \text{ g}$ de $K_3PO_{4(s)}$;
- introduire ces solides dans une fiole jaugée de 1 litre avec un entonnoir à solide ;
- rincer les coupelles et l'entonnoir à l'eau distillée en récupérant l'eau de rinçage dans la fiole ;
- ajouter de l'eau distillée, en agitant régulièrement pour dissoudre totalement les solides ;
- faire la mise au trait et agiter une dernière fois.

Dans le raisonnement précédent, on a supposé que les ions HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} resteraient dans la solution aux concentrations où on les a apportés... c'est-à-dire que toutes les réactions acido-basiques auxquelles ils pourraient participer (réactions avec l'eau, autoprotolyse de HPO_4^{2-} , ...) sont des réactions très peu avancées.

Pour valider cette hypothèse, il faut calculer les concentrations de **toutes** les espèces minoritaires dans la solution et vérifier qu'elles sont **toutes** négligeables devant les concentrations $[HPO_4^{2-}] = 0,67 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[PO_4^{3-}] = 0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$pH = 12,0 \text{ donc } [H^+] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H^+]} (c^o)^2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$12,0 = 7,2 + \log\left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}\right) \text{ donc } [H_2PO_4^-] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$12,0 = 2,1 + \log\left(\frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}\right) \text{ donc } [H_3PO_4] = 1,3 \cdot 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Toutes ces concentrations sont donc bien négligeables devant les espèces du tampon. **Le résultat est valide.**

Remarque : L'espèce la « moins négligeable » est HO^- , ce qui signifie que la réaction la plus avancée parmi les réactions peu avancées est : $PO_4^{3-} + H_2O = HPO_4^{2-} + HO^-$. Cette réaction est trop peu avancée pour modifier significativement les concentrations des espèces du tampon qu'on a apportées, mais c'est elle qui est responsable de la basicité de la solution obtenue.

10) Lorsque la réaction (R) atteint son **équilibre**, alors on peut lui appliquer la loi de Guldberg et Waage, ainsi qu'à tous les équilibres de la solution. En particulier, on peut écrire :

$$K_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 10^{-9,2} = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCN}]c^\circ}$$

Si on considère que le pH n'a pas varié pendant la réaction grâce au tampon, alors on aura toujours $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à l'équilibre. On en déduit :

$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{10^{-9,2}}{10^{-12}} \approx 6,3 \cdot 10^2$$

À l'équilibre de la réaction (R), si $\text{pH} = 12,0$, on a :

$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \approx 6,3 \cdot 10^2$$

Comme $\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \gg 1$, ceci montre que la quantité restante de HCN à l'équilibre est négligeable par rapport à la quantité produite de CN^- : la réaction (R) a été **quasi-totale**.

11) Si les concentrations des espèces phosphorées du tampon varient peu, alors le pH reste bien à la valeur 12,0 pendant que la réaction (R) se produit. Comme on l'a montré à la question précédente, celle-ci est donc **quantitative**. La quantité produite d'ions CN^- est donc quasiment égale à la quantité apportée de HCN.

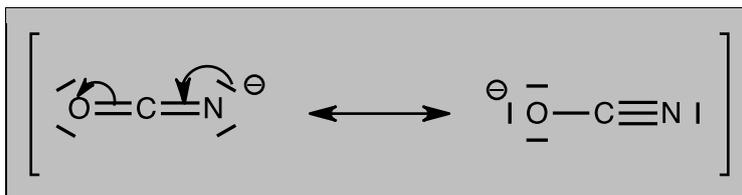
On demande de synthétiser $m = 100 \text{ g}$ de $\text{K}(\text{CN})_{(s)}$ (masse molaire $M = 65,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à la fin de la synthèse, soit une quantité de matière $n = \frac{m}{M} = 1,54 \text{ mol}$.

Il faut donc que la réaction (R) produise $n = 1,54 \text{ mol}$ d'ions CN^- ... et donc qu'on apporte cette même quantité de HCN par la solution mère de concentration C_a :

Il faut donc apporter $V_a = \frac{n}{C_a} = 0,878 \text{ L}$ de la solution de HCN.

III) Étude de l'oxydation lente des ions cyanure

12) Structure de Lewis de l'ion CNO^- :



Pour déterminer les nombres d'oxydation, on attribue tous les électrons des doublets liants à l'azote, d'une part, à l'oxygène, d'autre part, tous deux plus électronégatifs que le carbone.

N se voit donc attribuer 8 électrons, à comparer à ses 5 électrons de valence : $n. o. (\text{N}) = -\text{III}$

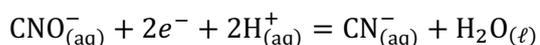
C n'a alors plus aucun électron, à comparer à ses 4 électrons de valence : $n. o. (\text{C}) = +\text{IV}$

Dans l'ion CNO^- : $n. o. (\text{N}) = -\text{III}$ et $n. o. (\text{C}) = +\text{IV}$

À la question 4, on a déterminé que dans l'ion CN^- , l'azote avait également le nombre d'oxydation $-\text{III}$. En revanche, le carbone avait un nombre d'oxydation différent, égal à $+\text{II}$. On en déduit :

CNO^-/CN^- est un couple d'oxydo-réduction de l'élément carbone.

13) Pour déterminer l'équation de la frontière, on écrit tout d'abord la demi-équation électronique :



Remarque : il est impératif d'équilibrer l'équation avec $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, afin que le potentiel standard E° associé à cette demi-équation électronique soit bien celui demandé (« potentiel standard à $\text{pH} = 0$ »).

On applique alors la loi de Nernst, valable en tout point du diagramme car ne mettant en jeu que des solutés :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{CNO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{CN}^-](c^\circ)^2}$$

On ajoute alors la condition de frontière : $[\text{CNO}^-] = [\text{CN}^-]$ pour obtenir l'équation de la droite frontière :

$$E_{fr} = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{(c^\circ)^2} = E^\circ - e^\circ \cdot \text{pH}$$

Pour trouver la valeur de E° il suffit de prolonger cette frontière jusqu'à l'abscisse $\text{pH} = 0$ afin de lire l'ordonnée à l'origine :

$$E^\circ = -0,20 \text{ V}$$

La frontière de prédominance CNO^-/CN^- a pour équation : $E_{fr} = E^\circ - e^\circ \cdot \text{pH}$
avec $E^\circ = -0,20 \text{ V}$

14) Un couple acido-basique se repère sur un diagramme potentiel-pH par une frontière verticale, située à un pH égal au $\text{p}K_a$ du couple.

Hormis le couple HCN/CN^- , de $\text{p}K_a = 9,2$, on identifie donc le

couple HOCN/CNO^- , de $\text{p}K_a = 3,8$.

15) Les frontières en pointillés délimitent le **domaine de stabilité thermodynamique de l'eau**.

- La droite supérieure correspond au **couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}(\ell)$** : $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$

La loi de Nernst donne le potentiel pour une pression partielle p_{O_2} :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{4} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p^\circ (c^\circ)^4} \right)$$

La condition de frontière de stabilité de l'eau est l'apparition de bulles de $\text{O}_{2(\text{g})}$ pures dans l'eau lorsqu'elle commence à s'oxyder, donc à la pression du laboratoire $p_{\text{O}_2} \approx p^\circ$. On obtient donc :

$$E_{fr} = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{4} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{(c^\circ)^4} \right) = E^\circ_1 - e^\circ \cdot \text{pH}$$

... avec $E^\circ_1 = 1,23 \text{ V}$ (ordonnée à l'origine).

- La droite inférieure correspond au **couple $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_{2(\text{g})} \Leftrightarrow \text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$** : $2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

La loi de Nernst donne le potentiel pour une pression partielle p_{H_2} :

$$E = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{p^\circ [\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} (c^\circ)^2} \right)$$

La condition de frontière de stabilité de l'eau est l'apparition de bulles de $\text{H}_{2(\text{g})}$ pures dans l'eau lorsqu'elle commence à se réduire, donc à la pression du laboratoire $p_{\text{H}_2} \approx p^\circ$. On obtient donc :

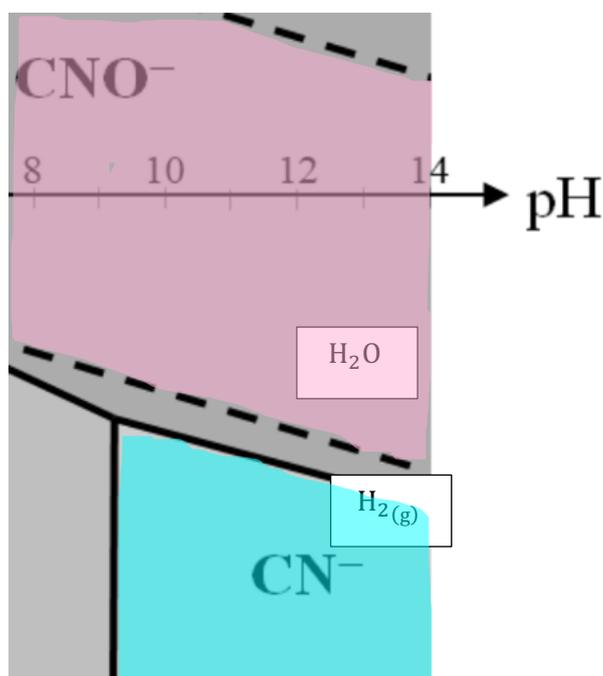
$$E_{fr} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{(c^\circ)^2} \right) = E^\circ_2 - e^\circ \cdot \text{pH}$$

... avec $E^\circ_2 = 0 \text{ V}$ (le couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ étant le couple de référence des potentiels).

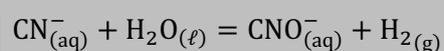
16) On constate que les domaines de stabilité de CN^- (en bleu) et de l'eau (en rose) sont disjoints en milieu basique. On prévoit donc que ces deux espèces réagissent quantitativement :

- CN^- est oxydé en CNO^- selon : $\text{CN}_{(\text{aq})}^- + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^- = \text{CNO}_{(\text{aq})}^- + 2e^- + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

- l'eau est réduite en H_2 selon : $2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 2e^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^-$



La réaction conduisant à la disparition progressive de CN^- en solution aqueuse basique s'obtient donc en additionnant les deux demi-équations électroniques, ce qui donne :



Pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° à partir des potentiels standard, on imagine un système où cette réaction est à l'équilibre. On peut alors lui appliquer la loi de Guldberg et Waage :

$$K^\circ = \frac{[\text{CNO}^-]p_{\text{H}_2}}{[\text{CN}^-]p^\circ}$$

De plus, dans un système à l'équilibre, il y a unicité du potentiel. On peut donc appliquer la loi de Nernst à chacune des demi-équations électroniques, qu'elles soient équilibrées avec H^+ ou avec HO^- . On choisit les demi-équations avec H^+ car les potentiels standard sont connus et les expressions déjà écrites précédemment dans ce devoir (questions 13 et 15) :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{CNO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{CN}^-](c^\circ)^2} = \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{p^\circ [\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} (c^\circ)^2} \right)$$

On en déduit :

$$\frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{CNO}^-]p_{\text{H}_2}}{[\text{CN}^-]p^\circ} = E^\circ$$

... soit :

$$\frac{e^\circ}{2} \log K^\circ = E^\circ = -0,20 \text{ V}$$

Finalement :

$$K^\circ = 10^{\frac{2E^\circ}{e^\circ}} = 10^{+6,7} \gg 1$$

La réaction est bien très favorable thermodynamiquement.

Bien que très favorable thermodynamiquement, cette réaction est très lente.

On peut étudier sa cinétique selon le protocole décrit dans l'énoncé (*qu'il est nécessaire de lire avec attention !*) :

- une solution de CN^- à la concentration C_0 est préparée à l'instant $t = 0$;
- puis on analyse cette solution à un instant $t = t_i$ ultérieur, afin de déterminer la concentration $C(t_i)$ qu'avaient les ions CN^- à ce moment-là. Pour cela, on réalise un

prélèvement de volume V' de cette solution et on détermine par **titrage** avec une solution d'ions Ag^+ la quantité de matière $C(t_i)V'$ d'ions CN^- contenue dans ce prélèvement.

17) L'équivalence du titrage (correspondant au saut de potentiel observé) correspond au volume de solution titrante versé tel que les ions titrés CN^- et les ions titrants Ag^+ aient été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction (RST). Ceci donne la relation :

$$\frac{C(t_i)V'}{2} = C_{\text{Ag}}V_{\text{eq}}$$

On en déduit la concentration $C(t_i)$ recherchée :

$$C(t_i) = \frac{2C_{\text{Ag}}V_{\text{eq}}}{V'} = 9,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'incertitude $u(C(t_i))$ est alors liée :

- à l'incertitude sur la concentration du titrant : $\frac{u(C_{\text{Ag}})}{C_{\text{Ag}}} = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 5,8 \cdot 10^{-3}$

- à l'incertitude sur la mesure de V_{eq} : $u(V_{\text{eq}}) = 0,10 \text{ mL}$, donc $\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}} = 2,1 \cdot 10^{-2}$

- à l'incertitude sur la mesure de V' : $u(V') = \frac{t}{\sqrt{3}} = 0,012 \text{ mL}$, donc $\frac{u(V')}{V'} = 1,2 \cdot 10^{-3}$

On constate que la source principale d'incertitude est la détermination de V_{eq} , les deux autres incertitudes relatives sont négligeables. On devrait donc avoir sensiblement :

$$\frac{u(C(t_i))}{C(t_i)} \approx \frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}} = 2,1 \cdot 10^{-2}$$

Si on fait le calcul complet avec la formule de propagation pour les produits et quotients, on obtient :

$$\frac{u(C(t_i))}{C(t_i)} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{Ag}})}{C_{\text{Ag}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V')}{V'}\right)^2} = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

... c'est bien pratiquement identique !

Finalement, on trouve :

$$u(C(t_i)) = 2,2 \cdot 10^{-2} \times C(t_i) = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

En conclusion :

$$C(t_i) = (9,62 \pm 0,21) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

18) Pour savoir si $C(t_i)$ est suffisamment différente de C_0 , il faut calculer l'écart normalisé (ou z-score) entre ces deux valeurs :

$$z = \frac{(1,0000 - 0,962) \cdot 10^{-2}}{\sqrt{(0,0040 \cdot 10^{-2})^2 + (0,21 \cdot 10^{-3})^2}} = 1,8$$

On trouve $z < 2$: cela signifie que l'écart que l'on observe entre la valeur C_0 et la valeur $C(t_i)$ est trop faible pour pouvoir garantir qu'il ne soit pas simplement dû aux incertitudes expérimentales lorsqu'on a mesuré ces valeurs.

L'expérience ne prouve pas de manière suffisamment fiable que la réaction d'oxydation a bien commencé.

19) Dans un montage potentiométrique, l'électrode au calomel est une électrode de référence. La tension E mesurée entre l'électrode d'argent, de potentiel E_{Ag} , et l'électrode au calomel, de potentiel E_{ECS} , s'écrit :

$$E = E_{Ag} - E_{ECS}$$

À la demi-équivalence, c'est-à-dire à $V = \frac{V_{eq}}{2} : 2,41 \text{ mL}$, on lit : $E \approx -0,475 \text{ V}$ (à quelques mV près...).

Par conséquent :

$$E_{Ag} = E_{\frac{1}{2}} = E + E_{ECS} \approx (-0,23 \pm 0,01) \text{ V}$$

20) Bilan de matière du titrage de la RST supposée quantitative, à la demi-équivalence et à l'équivalence (pour la question suivante) :

	CN^-	Ag^+	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
quantités apportées quand on a délivré un volume V à la burette	$C(t_i)V' = 2C_{Ag}V_{eq}$	$C_{Ag}V$	0
Bilan pour $V = \frac{V_{eq}}{2}$ (« demi-équivalence »)	$2C_{Ag}V_{eq} - 2 \times \frac{C_{Ag}V_{eq}}{2}$ $= C_{Ag}V_{eq}$	traces	$\frac{C_{Ag}V_{eq}}{2}$
Bilan pour $V = V_{eq}$ (« équivalence »)	traces	traces	$C_{Ag}V_{eq}$

À la demi-équivalence, le volume dans le becher vaut $V' + \frac{V_{eq}}{2}$, d'où les concentrations :

$$[\text{CN}^-] = \frac{C_{Ag}V_{eq}}{V' + \frac{V_{eq}}{2}} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{C_{Ag}V_{eq}}{2\left(V' + \frac{V_{eq}}{2}\right)} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les ions Ag^+ sont en concentration négligeable par rapport aux deux précédentes. On détermine cette concentration à partir du potentiel pris par le fil d'argent plongé dans la solution :

$$E_{Ag} = -0,23 \text{ V} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + e^\circ \cdot \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}$$

Donc :

$$[\text{Ag}^+] = 10^{\frac{-0,23-0,80}{0,06}} c^\circ = 6,8 \cdot 10^{-18} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les trois concentrations des espèces de (RST) étant connues à l'équilibre à la demi-équivalence, l'application de la loi de Guldberg et Waage permet d'obtenir la valeur de K°_{RST} :

$$K^\circ_{RST} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- (c^\circ)^2}{[\text{CN}^-]^2 [\text{Ag}^+]} \approx 2 \cdot 10^{19}$$

$$K^\circ_{RST} \approx 2 \cdot 10^{19} \gg 1$$

La réaction support de titrage est bien extrêmement favorable thermodynamiquement.

21) À l'équivalence, le volume dans le becher vaut $V' + V_{eq}$, donc :

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{C_{Ag}V_{eq}}{(V' + V_{eq})} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

À l'équivalence, il n'y a plus d'ions CN^- dans la solution, ils sont quasiment tous dans le complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Les ions Ag^+ qu'on ajoute s'accumulent alors dans la solution et leur concentration augmente brusquement dans le becher, d'où le saut de potentiel observé. Cela provoque la saturation

du solide AgCN qui apparaît brusquement au point anguleux, selon la réaction (RP) :



La concentration de Ag^+ au point anguleux se calcule à partir du potentiel lu en ce point :

$$E_{\text{Ag}} = (+0,095 \text{ V}) + E_{\text{ECS}} = +0,34 \text{ V} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + e^\circ \cdot \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}$$

Donc :

$$[\text{Ag}^+] = 10^{\frac{0,34-0,80}{0,06}} c^\circ = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Au point anguleux, le solide est présent, on peut donc appliquer la loi de Guldberg et Waage pour obtenir la valeur de K°_{RP} :

$$K^\circ_{\text{RP}} = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- [\text{Ag}^+]} = 1,4 \cdot 10^{+10}$$

$$K^\circ_{\text{RP}} = 1,4 \cdot 10^{+10}$$

On constate $K^\circ_{\text{RST}} \gg K^\circ_{\text{RP}} \gg 1$: si on continuait le titrage, la réaction (RP) serait une deuxième réaction support de titrage, **successive** à la première, qui se terminerait par un nouveau saut de potentiel...

22) La réaction dont la constante d'équilibre est le produit de solubilité K'_s de AgCN a pour équation (RD) :



On constate que la réaction (RD) peut être obtenue en additionnant la réaction (RP) à la réaction (RST) et en divisant tous les nombres stœchiométriques par -2 , soit :

$$(\text{RD}) = -\frac{1}{2}((\text{RST}) + (\text{RP}))$$

Par conséquent :

$$K'_s = \frac{1}{\sqrt{K^\circ_{\text{RST}} K^\circ_{\text{RP}}}} \approx 2 \cdot 10^{-15}$$