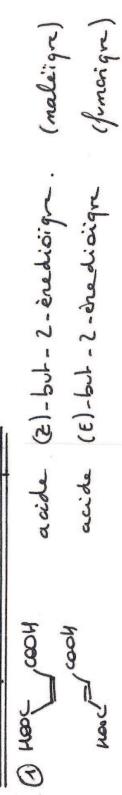


Chimie des solutions

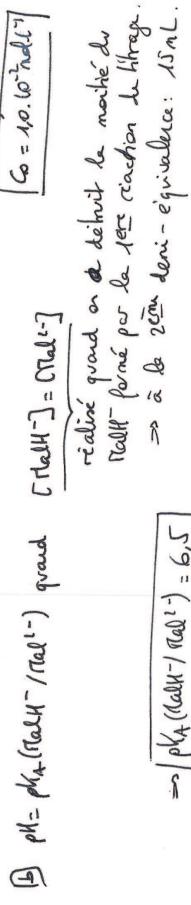
Diagrammes E-pH

1 - PROPRIÉTÉS COMPARÉES DE DIASTEROISOMÈRES (Cahier 2012)

III A Propriétés acido-basiques.



② ① 2 sauts de pH pour le litharge d'un diacide \Rightarrow acidités deux fois minimaux.



④ Si l'acide était initialement pur diacide, on aurait $\text{pH} = \text{pK}_a(\text{NaOH}_2 / \text{NaH}_2^-)$
 à la première demi-équivalence (5mL). (ici $\text{pH} \approx 2,4$ pour $V = 5\text{mL}$).
 Mais l'acide est initialement très dilué // comportement l'acide fort qui se voit par l'absence d'avant au début de la courbe du litharge)

⑤ Un saut unique pour les 2 acidités.
 Equations des réactions du litharge:
 $\text{FumH}_2 + \text{HO}^- = \text{FumH}_2^- + \text{H}_2\text{O} : K_1^0 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}}$
 $\text{FumH}_2^- + \text{HO}^- = \text{Fum}^- + \text{H}_2\text{O} : K_2^0 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}}$

$$\text{or } K_1^0 = 10^{14} \quad K_2^0 = 10^{15}$$

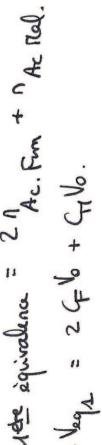
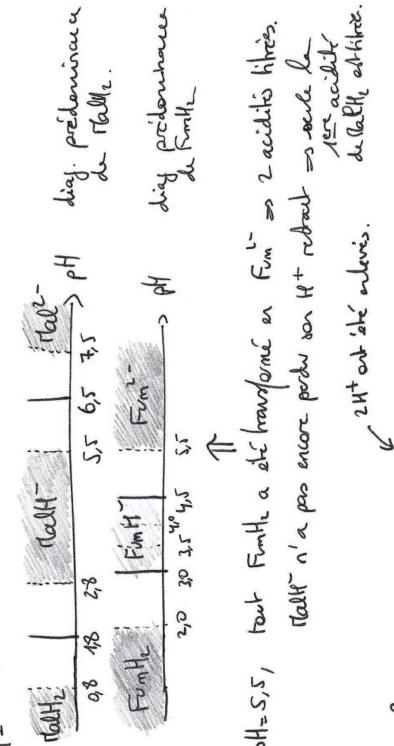
$$\frac{K_1^0}{K_2^0} = 10^{15} \Rightarrow \text{rapport trop faible pour que les lithages soient successifs}$$

⇒ Lithage 2 non équivalent. des 2 acidités.

A l'équivalence, les 2 réactions de lithage ont été terminées (les 2 H⁺ ont été utilisés) $\Rightarrow n_{\text{HO}^-} = 2 \text{ mol de fum} \Rightarrow C_{\text{NaOH}} = 2 C_{\text{fum}}$. (1)

⑥ ④ acidités à l'heure moins deux et sauts de pH.
 les 4 réactions sont quadratiques ($K_1^0 \gg K_2^0$ d'où les graphes IIIA2 et IIIA3).
 \Rightarrow certaines acidités sont liées équivalentement.

les 2 acidités de l'acide fumigène sont doses simultanément (cf IIIA3).
 la première acidité de l'acide maléïque est dosee en temps que les 2 acidités du l'acide fumigène. En effet, à la première équivalence,
 $\text{pH}_{\text{eq}1} \approx 5,5$.



Ainsi, n_{NaOH_2} 1ère équivalence = $\frac{C_{\text{NaOH}}}{2}$ Ac. Fum + $n_{\text{Ac. fum}}$.
 $C_{\text{NaOH}_2} = 2 C_{\text{fum}} + C_{\text{fum}}$.

la 2ème équivalence correspond à un pH d'environ 9. A ce pH, tout fumigène a perdu son dernier H⁺ car on est dans le domaine de majorité de fum⁻.

$\Rightarrow \text{Na}^+$ reste seul et l'équivalence, soit à l'heure NaOH₂ (formée à partir du NaOH).

$n_{\text{NaOH}_2} = n_{\text{NaOH}_2}$ équivalent $\Rightarrow C_{\text{NaOH}_2} \text{ initial} = C_{\text{fum}} + C_{\text{fum}}$.

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} C_{\text{fum}} &= 0,013 \text{ mol L}^{-1} \\ C_{\text{fum}} &= 0,0080 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}}$$

⑦ 2ème équivalence : seule équivalente avec précision \Rightarrow précision corrigée sur C_{fum}.

1ère équivalence : saut de pH trop peu marqué \Rightarrow connaissance de C_{fum} imprécise.

(2)

IB - Solubilité des deux diacidofumarate

- ① Solide avec impuretés froid ajout de solvant froid
- [pas de dissolution : impuretés présentes dans les grains.]
 - ↓ chauffage → dissolution
- Le solide à propre réellement solide, mais pas impurités restent en solution
- Repartisement lent
- ↓ Réparation du solide purifié par filtration.

Solvant à chauffer pour que :

- ① solide à porter soluble à chaud mais pas à froid
- ② impuretés solubles à toute température.

Thermodynamique de solvants à filtrer pour ne pas dissoudre trop de solide à froid.

$$A_{(c)} = A_{(a)}$$

L'augmentation de température augmente la solubilité, c'est-à-dire favorise la réaction de le sens direct.

⇒ Endothermie d'après la loi de Van't Hoff.

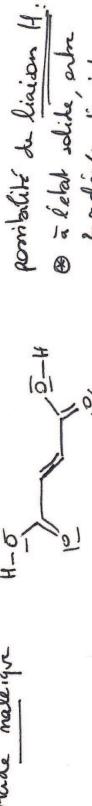
③ lors de la dissolution, un molécule de A change d'environnement :

Etat initial

A entouré de molécules de A (état solide)

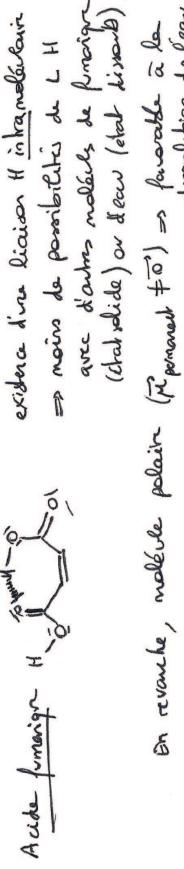
A compact : cohérence à l'état initial de interactions hydrophobiques entre A et le solvat.

A avec A



- ⑥ molécule ortho-symétrique donc apolaire ce qui est désavantage pour la dissolution de l'eau (qui est polaire)

(3)



au final, comme l'acide maléique n'est pas soluble, il semble que la capacité à arranger des liaisons H avec les molécules d'eau l'emporte sur la polarité (car Acide maléique ⇒ acide fumarique).

On ne pouvait a priori pas anticiper ce résultat car les facteurs liaisons H et polarité allieent en sens inverse.

$$\text{Etat initial} = \frac{\text{Acide fumarique solide avec le liquide mélange à température }}{10g}$$

⑤ A chauffer (100°C pr l'eau),

$$\begin{aligned} \Delta \text{mélange} &= 1000g/L \Rightarrow \text{pr dissoudre } 1 \text{ g (règle de 3), il faut } 0,25 \text{ mL d'eau.} \\ \Delta \text{fumarique} &= 100g/L \Rightarrow \text{pr dissoudre } 10 \text{ g, il faut } 1000 \text{ mL d'eau.} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{Volume nécessaire à la dissolution à } 100^\circ\text{C} = \frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{mélange}}} = V_{\text{mélange}}$$

¶: à 25°C, il faut faire 1,4 L ⇒ à 25°C, on ne mettra qu'100 mL, on se l'auraient fait dissous. Mais, on chauffera à ébullition. On se rend compte que ce volume était suffisant ⇒ ne pas déborder à mettre trop de solvant à froid.

¶

100 mL d'eau permettent de dissoudre à chauffer les 10 g de fumarique, et à froid, la graine de mélange ⇒ les 2 acides mélangés à l'état solide, sont séparés à l'état dissous.

→ Refroidissement jusqu'à 25°C : l'acide fumarique cristallise à nouveau.

Mais une partie reste dissoute puisqu'il se sépare seulement solubile à 25°C.

Avant, puisque l'acide fumarique, 25°C = 7,0 g/L ⇒ 0,7 g dissous pr 100 mL sur les 10 g introduits, 0,7 g restent dissous. (partie de 7%).

→ obtention de 2,3 g d'acide fumarique solide

l'acide maléique (imposé ici) est totalement dissous à 25°C (ρ mol, ρ = 1000 g/mL) soit 7,0 g peuvent être dissous par 100 mL : il n'y a qu'1,1 g à dissoudre ici ⇒ [l'acide fumarique solide]

(3)

Q la pente d'acide fluorique dissous à 20°C se calcule de la façon suivante

$$m_{\text{fluorique dissous}} = \frac{p_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{solvant}}} \times V_{\text{solvant}}$$

- ⇒ + Solvant froid, plus il y a d'acide fluorique restant dissous
- ⇒ on récupère moins d'acide fluorique solide
- ⇒ rendement de recristallisation plus faible (+ le perte).

5) Vain reste égal à 100 mL. (même quantité de fluorine à dissoudre à chaud).
l'acide borrique doit être totalement dissous à 20°C de Vain
de façon à ne pas le réupérer sous forme solide (ainsi, il est diminué
avec le solvant).

$$m = \rho_{\text{borrique}, 20^\circ\text{C}} \cdot V_{\text{min}} = 2,4 \times 0,100 \Rightarrow m = 0,24 \text{ g}$$

mass maximale de l'acide borrique
éliminable ici.
Si $m > 0,24 \text{ g}$, il restera de l'acide borrique solide \Rightarrow la solide
acide fluorique obtenu après la filtration finale contiendra encore de
l'acide borrique solide.

[2 - ETHAN EN SOLUTION] (E2A 2012)

NO(sn)	Spécies
+ IV	$\text{Sn}^{4+}, \text{SnO}_2, \text{SnO}_3^{2-}$
+ III	$\text{Sn}^{2+}, \text{HSnO}_2^-$
0	Sn



$\Rightarrow \text{SnO}_2$ à un donneur + à gauche que Sn^{4+} .

etc... faire déréaction par SnO_2 et SnO_3^{2-} , et entre Sn^{2+} et HSnO_2^-



(A2) $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$: concerne la frontière entre I et II (couple redox car frontière non utile)

$$\frac{\text{Sn}^{4+} + 2e^-}{\text{Sn}^{4+}} = \frac{\text{Sn}^{4+}}{\text{Sn}^{4+} + 0,023 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}} = \frac{E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}{E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,023 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}} \quad \begin{matrix} \uparrow \\ \text{frontière} \\ \text{électro-} \\ \text{strophie} \end{matrix}$$

$$\left[\begin{array}{l} [\text{Sn}^{4+}]_{\text{point}} = [\text{Sn}^{2+}]_{\text{point}} \\ [\text{Sn}^{4+}]_{\text{pote}} + [\text{Sn}^{4+}]_{\text{pote}} = C_0 \end{array} \right] \quad \begin{matrix} \downarrow \\ \text{frontière} \\ \text{électro-} \\ \text{strophie} \end{matrix}$$

$$\text{pente AB} \quad \text{frontière entre II et III}$$

$$E = E^0(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{4+}) + 0,023 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \text{pente} - 0,12 \text{ pH.}$$

$$\Rightarrow (\text{pente})_{AB} = -0,12 \text{ V/pH.}$$

(A3) Equation de dissolubilité de Sn^{4+} :

$$\begin{aligned} \text{Sn}^{4+} \text{ oxydant:} \quad & \text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}. & (1) \\ \text{Sn}^{4+} \text{ réducteur:} \quad & \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- & (2) \\ \left[2\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{p}) + \text{SnO}_2(\text{a}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) \right] & (3) = (1) + (2). \end{aligned}$$

la constante d'équilibre de la réaction peut être aisément calculée:

$$K^0 = 10^{\frac{z}{2} \left(E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E^0(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{4+}) \right)} = 10^{-3,33}$$

l'équation chargée (3) est établie au niveau du point B puisqu'en ce point les 2 solides Sn et SnO_2 existent (limite des domaines d'existence). N'aient pas, ce point vérifie la condition de frontière car il appartient à 3 frontières : sur ce point, la seule espèce dissoute est Sn^{4+}

$$\Rightarrow [\text{Sn}^{4+}] = C_0 \quad (\text{somme des concentrations des espèces dissoutes})$$

$$\text{Équation établie} \Rightarrow K^0 = Q_r = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Sn}^{4+}]^2} = 10^{-9,33} = \frac{1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}}{(C_0)^2}.$$

$$\text{Ainsi } [\text{H}^+] = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \quad \rightarrow \boxed{\text{pH}_B = 3,8}.$$

Autre méthode : B ∈ plusieurs frontières ⇒ chercher les équations de ces frontières et déterminer les coordonnées du point d'intersection.

12 frontières possibles : par exemple, les frontières entre Sn⁴⁺ et Sn²⁺ sont (E⁰(Sn⁴⁺/Sn) donnée) et AB dans la partie de ces frontières horizontale entre I et II ou (partie) AB (horizontale en A2).

(7)

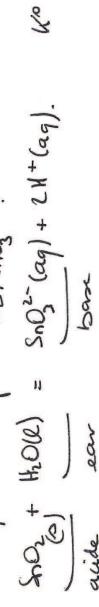
(6)

⑤ sur un domaine qui tenu en "ion" $\rightarrow \text{HSnO}_3^-$ se dissout dans l'eau qu'on obtient le pH au-delà de la valeur de pH_c^* . C'est pourquoi limite du domaine.

Alors, on peut fabriquer une solution de HSnO_3^- et obtenir le pH par ajout d'un acide fort au-delà de pH_c^* il y aura appariement de 2 solides $\text{Sn}^{(0)}$ et $\text{SnO}_2(\text{s})$.



[A4] Equation chimique du couple $\text{SnO}_2/\text{SnO}_3^{2-}$: domaine (IV)



$K_A = \text{dissociation de l'acide avec l'eau} \Rightarrow K_A \text{ est la constante de l'équilibre ci-dessous.}$

$$\text{A l'équilibre chimique, } K_A = K^0 = Q_r = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{SnO}_3^{2-}]}{[\text{SnO}_3^{2-}]}$$

$$\text{A la fin de l'équilibre entre (III) et (VII), } \begin{cases} \text{pH} = 10,9 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-10,9} \text{ mol/L} \\ [\text{SnO}_3^{2-}] = 6 \end{cases} \text{ Seul soluté à cette équilibre.}$$

$$\Rightarrow K_A = (10^{-10,9})^2 \times 10^{-3} \Rightarrow K_A = 10^{-24,8} \Leftrightarrow (\text{pK}_A = 24,8)$$

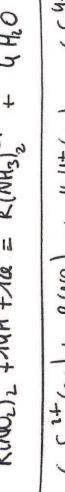
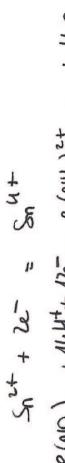
rg: a priori, $K_A = \text{clé du R0 de l'eau avec l'eau carbonatée à l'échelle de 1 et Ht}$

\Rightarrow on devrait prendre $\text{pH} = 9^o$, la "matière" de celle écrit, ce qui correspond à $\text{pH} = 12,4$.

[A5] Si Sn^{2+} est oxydé, le $\text{NO}_{(\text{aq})}$ augmenté.

2 espèces solubles existent au $\text{NO}_{(\text{aq})} = + \text{IV}$: Sn^{2+} et SnO_3^{2-} .

\Rightarrow comme la matrice est acide: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$.

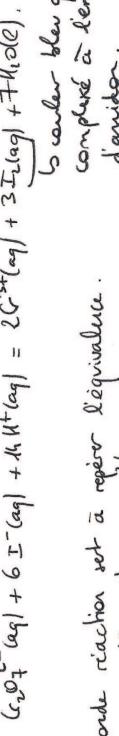


$$6 \text{ Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{R}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}^+(\text{aq}) = 6 \text{ Sn}^{4+}(\text{aq}) + \text{R}(\text{NH}_3)_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$$

[A7] ta envieut des équations déchargeant, on aboutit à:

$$6 \text{ Sn}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\ell)$$

[A8] le ion dichromate réagissant avec le ions iodure I^- on:



Cette seconde réaction est à relier l'équivalence.

À l'origine, CrO_4^{2-} réagit avec Sn^{2+} en excès. quand il n'y en a plus (équivalence du titrage de Sn^{2+}) l'ion dichromate réagit avec 1 autre espèce pour donner à consomé coloré.

L'apparition de la couleur et donc le signe de la fin du titrage des ions Sn^{2+} .

[A9] la dissolution de tout RNO_3 , nécessite des proportions suivantes :

$$\frac{\text{Sn}^{2+}(\text{aq})}{6} = \text{RNO}_3(\text{aq}) \quad (\text{éq} \text{ égale à R0 A6}).$$

$$\underbrace{\text{Sn}^{2+}(\text{excès})}_{\text{acide}} = \text{Sn}^{2+}(\text{titré}) - \text{Sn}^{2+}(\text{vile})$$

On hésite par l'équation de A7 $\Rightarrow \frac{\text{Sn}^{2+}(\text{excès})}{2} = \text{RNO}_3(\text{excès}) = \text{RNO}_3(\text{titré})$ (notre à l'équivalence)

$$\Rightarrow 3 \text{ RNO}_3 \text{ équiv} = \text{R}_{\text{Sn}^{2+}}(\text{titré}) - 6 \text{ RNO}_3(\text{vile}).$$

$$\text{AN: } \text{RNO}_3(\text{vile}) = \frac{1}{6} \left[\text{R}_{\text{Sn}^{2+}}(\text{titré}) - 3 \text{ R}_{\text{Sn}^{2+}}(\text{excès}) \right]$$

$$\text{RNO}_3(\text{vile}) = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol de dichromate (du fond de la bouteille).}$$

\Rightarrow de 800ml, il y a $80 \times 4,2 \cdot 10^{-5} = 2,15 \cdot 10^{-3}$ mol.

Ceci représente une masse de $2,15 \cdot 10^{-3} \times 118,0 = 0,516 \text{ g}$.

Il y a 0,516 g de dichromate dans 2g de produit, soit un pourcentage manquant de $\frac{0,516}{2,0} \Rightarrow 26\%$.

[A10] L'ion Sn^{2+} sur étale dans l'eau (son domaine de prédominance) ou une interface non nulle avec celle de l'eau.

En revanche, Sn^{2+} a son domaine dispersé de celui de O2.

\Rightarrow laissée à l'air, l'eau dissous du O2 qui oxyde les ions Sn^{2+} .

\Rightarrow la concentration de O2 augmente donc avec le temps.

\Rightarrow On fait la solution faire avant l'utilisation pour connaître la concentration exacte au moment Jule.

(3)

3 - QUELQUES PROPRIÉTÉS DES IONS CYANURE (Centrale 2008)

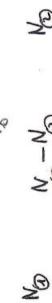
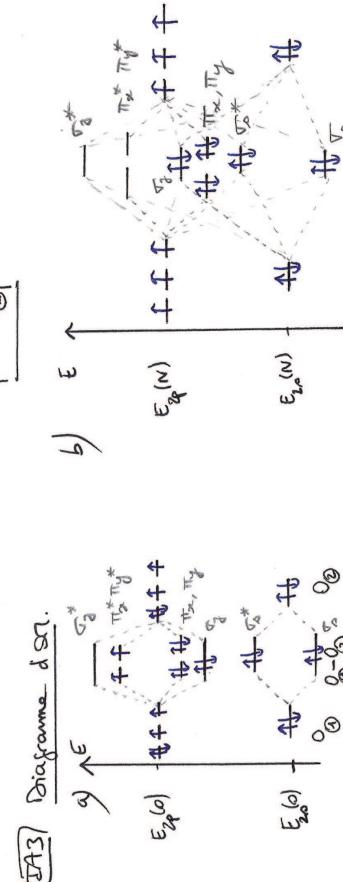
[TA1] Propriétés élémentaires

- a) $1s^2 2s^2 2p^2$ configuration électronique de C.
b) $\chi_N > \chi_C$ car N est à droite de C sur la 2nde période.

[TA2] Schéma de Lewis

- a) N est en valence : $4 + 5 + 1 = 10 \Rightarrow 5$ doublets $\Rightarrow [C=N]$
b) Autre forme mesomère : $C= \overset{N}{\underset{\ominus}{\parallel}}$

[TA3] Diagramme d'SCN



c) Car actif N \rightarrow diagramme corrélaté.

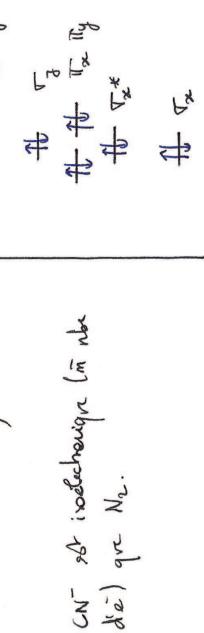
($\Delta E_{2p}(C)$ encore plus petit que pr N \Rightarrow recouvrement non négligeable entre 2s et 2p chez C).

d) C moins électronégatif que N \Rightarrow SA de valence de C au-dessus de celles de N.

e) C et N ont des diag. corrélatés

\Rightarrow CN est aussi corrélaté.

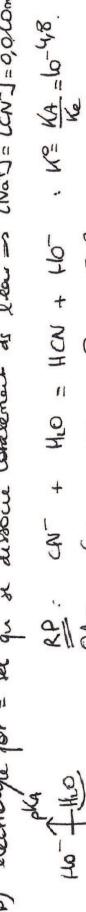
(avec hoé de valence)



CN est isolacheygn (n pas de 2s) sur N.

[BR1] Propriétés basiques de l'ion cyanure.

- a) $[C=N]$: $D_{NL} \Rightarrow$ basculement
- b) electrolyte fort = tel qui se dissout totalement dans l'eau $\Rightarrow [Na^+] = [CN^-] = 0,1$ mol/l



- A l'équilibre chimique, $K_e = K_w \Rightarrow 10^{-4,8} = \frac{x^2}{c_0 - x}$.
x = espèce inconnue.

$$\text{H}_2\text{O} : x \ll c_0 \Rightarrow x = \sqrt{(c_0 \times 10^{-4,8})} = 10^{-3,4} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow [\text{pH} = 10,6].$$

A solide \neq l'hypothèse n'est pas correcte.

* l'autoprotolyse de l'eau a été négligée; on a

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+].$$

$$\text{c) couple } O_2(g)/H_2O(l) : Q_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O(l).$$

$$E = E^0(O_2(g)/H_2O) + \frac{0,056}{4} \log \left(\frac{[H^+]^4 P_{O_2}}{(c_0)^4 P_0} \right)$$

$$\text{avec } P_{O_2} = 0,210 \text{ et } [H^+] = 10^{-4,8} \text{ mol/l}$$

$$(pH = 10,6 \text{ à l'équilibre b}) /$$

$$E = 1,23 + 0,015 \log(10^{-4,8}) - 0,06 \times 0,6.$$

$$[E = 0,56 \text{ V}]$$

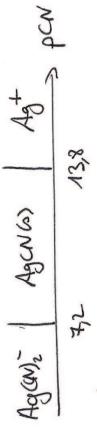
[BR2] Propriétés complexes.

a) plus PCN stable, mais il y a du CN⁻ dans l'eau.

à l'extrême droite, il n'y a que Ag⁺.

Puis l'apport de AgCN diminue la quantité de cyanure, qui est libérée CN⁻ ou que PCN⁻.
A partir d'une concentration limitée en CN⁻, la complexation de AgCN redouble le solubilité \rightarrow pro N qui PCN⁻.

limite du domaine d'existence de AgCN : 13,8 (appareil) et 7,2 (disparition)



- b) En se plaçant à la limite d'application de AgCN, $[Ag^+] = 10^{-2} \text{ mol/l}$ (pH = 2)

$$\text{solide existe} \rightarrow [Ag^+] [CN^-] = K_s \Rightarrow \frac{10^{-2} \times 10^{-13,8}}{pK_a(\text{AgCN})} = 1578$$

(M)

Solution : AgCN est dissocié dans 2 formes : Ag^+ et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

$$\begin{aligned}\alpha &= [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \\ &= \frac{K_s}{[\text{CN}^-]^2} + \beta \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]}{[\text{CN}^-]} \\ \alpha &= K_s \left(\frac{1}{[\text{CN}^-]} + \beta [\text{CN}^-] \right)\end{aligned}$$

Dans la zone entre 13,8 et ρ_{CN} sur le point 1, c'est l'appelation du solide qui est prépondérante ($[\text{Ag}^+] \gg [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$)
sur la partie AB, c'est la concentration du complexe qui est prédominante
 $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \gg [\text{Ag}^+] \Rightarrow \alpha \approx \beta [\text{CN}^-] \Rightarrow [\rho_{\text{CN}} = \rho_{\text{Ag}^+} - \log \beta + \rho_{\text{CN}}]$

$$[\text{partie}] = 1$$

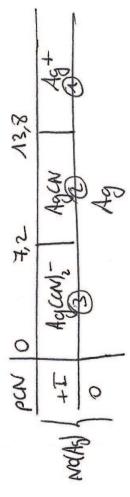
Coordonnées du point 1 :

$$\begin{aligned}\text{extréum de la fonction } \rho_{\text{CN}} = f(\rho_{\text{CN}}) \Rightarrow \frac{d(f\rho)}{d(\rho_{\text{CN}})} = 0 \Leftrightarrow \frac{\frac{1}{2} \frac{d\rho}{d[\text{CN}^-]} = 0}{\frac{1}{[\text{CN}^-]}} = 0 \\ \frac{d\rho}{d[\text{CN}^-]} = K_s \left[-\frac{1}{[\text{CN}^-]^2} + \beta \right] = 0 \Rightarrow [\text{CN}^-] = \sqrt{\frac{1}{\beta}} \\ \Rightarrow [\text{CN}^-] = \frac{1}{2} \log \beta = 10,5\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow [\text{CN}^-] = 10 - 10,5 \Rightarrow \rho = K_s \left(\frac{1}{[\text{CN}^-]} + \beta [\text{CN}^-] \right) = 10,5 \\ \Rightarrow (\rho_{\text{CN}} = 10,5 ; \rho_{\text{Ag}^+} = 5)\end{aligned}$$

(E63) Diagrammes potentiel-pCN.

a) Au NO = +I, $\text{Ag}(\text{I})$ et : soit Ag^+ , soit $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.
Au NO = 0, on ignorent $\text{Ag}(\text{I})$.



$$\begin{aligned}\text{Fonction } ① \text{ : } \text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag} \rightarrow E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \\ \text{Fonction } ② \text{ : } \text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ag} \rightarrow E = E^\circ(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \\ E_{①} = 0,68 \text{ V.}\end{aligned}$$

valable pour $\text{pCN} > 13,8$. (12)

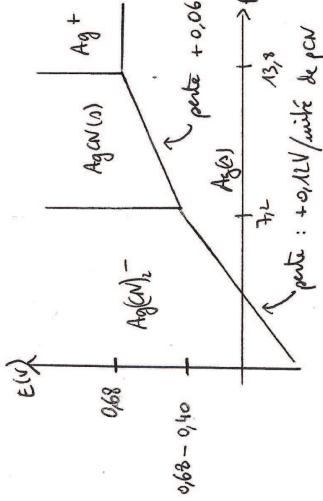
Pour avoir la hache bivalente, on raisonne par cohérence : il suffit de connaître la partie de cation pCN .

g) couple $\text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}$ entre 7,2 et 13,8 :

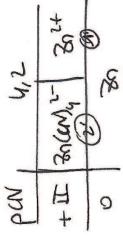
$$\begin{aligned}\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- &= \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightarrow E = E^\circ(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{CN}^-]} \right) \\ \Rightarrow \text{partie} &= +0,06 \text{ V}/unité de pCN\end{aligned}$$

2) couple $\text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}^+$ (par $\text{pCN} < 7,2$)

$$\begin{aligned}\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- &= \text{Ag}^+ + \text{CN}^- \rightarrow E = E^\circ(\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}^+) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]}. \\ \Rightarrow \text{partie } ③ &= +0,12 \text{ V}/unité de pCN.\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\text{b) le } \text{Ag}^+, \text{ on ne donne qu'une autre forme : } \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \text{ complexe} \\ \rightarrow \text{une seule fraction entre les espèces du Zn au NO(I+II), } \text{Zn}^{4+} \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \\ \text{équation chimique } \text{Zn}^{4+} + 4 \text{CN}^- = \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \\ \beta' = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{4+}][\text{CN}^-]^4} = \frac{1}{[\text{Zn}^{4+}]} \uparrow \text{fraction}\end{aligned}$$

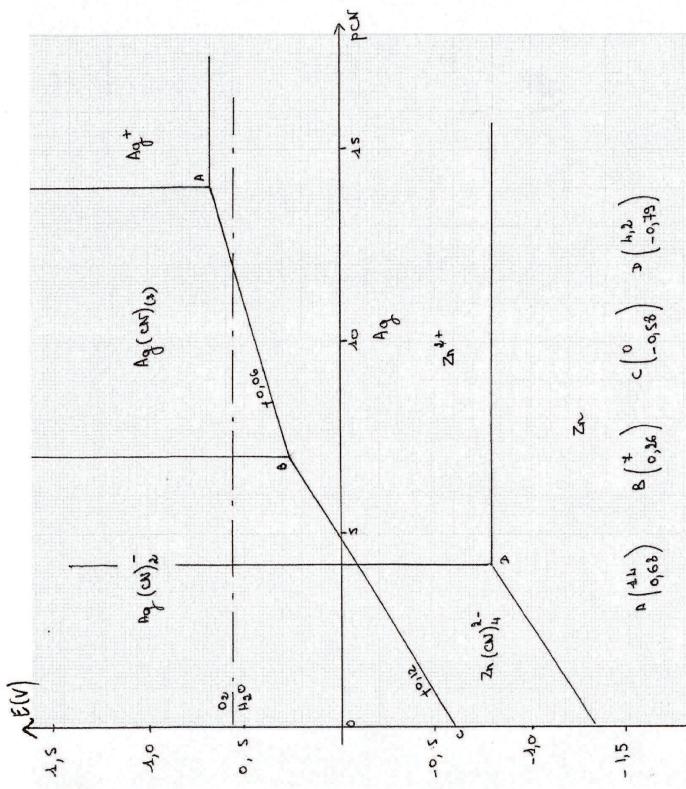


④ Fonction ①' : $E = E^\circ(\text{Zn}^{4+}/\text{Zn}) + 0,06 \log [\text{Zn}^{4+}] = -0,82 \text{ V.}$

④ Partie de la fonction ② : $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- = \text{Zn}(\text{I}) + 4 \text{CN}^-$

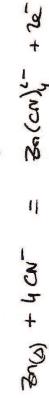
$$\Rightarrow \text{partie} = +0,12 \text{ V}/unité de pCN$$

(12)

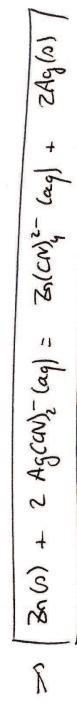
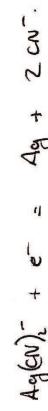


c) Données de stabilité de Zn^{2+} et de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ variant.

\Rightarrow 2 espèces coexistent quasiment ensemble :



La forme du zinc(II) à $\text{pCN}=1$.



14