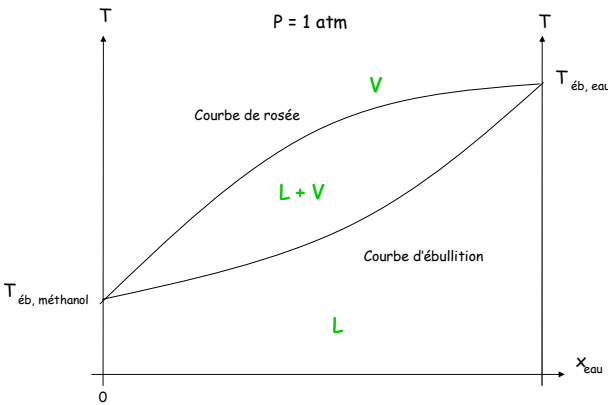
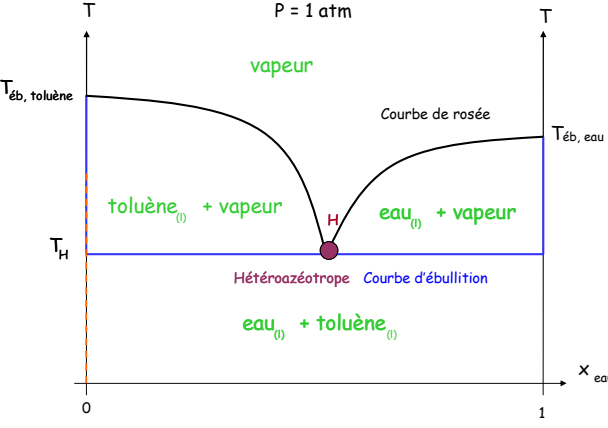


Correction IE3 Chimie 2 du 25 janvier 2017

Exercice d'application directe du cours [8 points]

Question	Éléments de réponses
1.	<p>a) Réaction sens direct est exothermique : donc lorsque T augmente → déplacement dans le <u>sens indirect</u></p> <p>b) $K^\circ(T) = \frac{n_{NH_3}^2 \times V^2 \times P^{o2}}{n_{N_2} \times n_{H_2}^3 \times (RT)^2}$ → Ajout d'argon à V et T constants : <u>aucun effet</u> (la pression totale augmente mais les valeurs de pression partielle des réactants non affectées)</p> <p>c) Ajout d'argon à P et T constantes : les pressions partielles des réactants sont donc toutes diminuées : déplacement dans le sens qui tend à augmenter le nombre de mole de gaz : sens indirect</p>
2.	Electroneutralité ou méthode de la réaction prépondérante : <u>pH = 3,44</u>
3.	$AgCl(s) = Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ Si ajout de Cl^- : déplacement dans le sens indirect → <u>sel moins soluble</u> . <u>Effet d'ion commun ou Loi de Le Chatelier</u>
4.	<p>a)</p>  <p>b)</p> 

Problème : propriétés et applications de l'élément argent [32 points]

Question	Résultat									
Partie A	Utilisation de l'argent dans des alliages métalliques									
1.	La taille très proche des rayons atomiques peut laisser supposer une miscibilité totale due à un alliage de substitution. En effet, l'alliage cuivre-argent a une structure cubique à faces centrées où les atomes d'argent remplacent les atomes de cuivre aux huit sommets dans le motif initial cubique faces centrées.									
2.	<p style="text-align: center;">Température (K) vs Fraction molaire x_{Cu}</p>									
3.	<p>Courbes frontière : Courbe de démixtion (jusqu'à 1060K) ; Liquidus ; Solidus</p> <p>6 domaines à identifier (Cf ci-dessus)</p>									
4.	M_1 définit la miscibilité maximale (limite de miscibilité) du cuivre dans l'argent (solution $\alpha(s)$) et M_2 définit la miscibilité maximale de l'argent dans le cuivre (solution $\beta(s)$).									
5.	<p>Points de variance nulle : Cu pur et Au pur</p> <p>Zone de variance nulle : palier eutectique (pas seulement E !!)</p> <p>Expression générale de la variance : $v = N + n - r - r' - \phi$ (paramètres à redéfinir)</p> <p>Calcul pour les deux corps purs : $v = 1 + 1 - 0 - 0 - 2 = 0$</p> <p>Calcul sur le palier eutectique : $v = 2 + 1 - 0 - 0 - 3 = 0$</p>									
6.	<p>a) A l'équilibre, le mélange est hétérogène : présence de deux phases solides.</p> <p>b) <u>Application de la règle des moments chimiques :</u></p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto; border: none;"> <tr> <td style="padding: 0 20px;">S_α</td> <td style="padding: 0 20px;">M</td> <td style="padding: 0 20px;">S_β</td> </tr> <tr> <td style="padding: 0 20px;">+</td> <td style="padding: 0 20px;">+</td> <td style="padding: 0 20px;">+</td> </tr> <tr> <td style="padding: 0 20px;">0,06</td> <td style="padding: 0 20px;">0,20</td> <td style="padding: 0 20px;">0,97</td> </tr> </table> $n_{S_\beta} = n_T \frac{\overline{S_\alpha M}^{A.N}}{\overline{S_\alpha S_\beta}} = 100 \times \frac{0,20 - 0,06}{0,97 - 0,06} = 15,4 \text{ mol.}$ <p style="margin-left: 40px;">Il y a donc <u>15,4 moles</u> dans la solution solide β et <u>84,6 moles</u> dans la solution solide α.</p> <p>c) $n_T = 100$ moles dont 20 moles de Cuivre et 80 moles d'Argent. Les masses initiales sont donc $m_{Cu} = 1270$g et $m_{Ag} = 8632$ g, pour une masse totale de 9902 g.</p>	S_α	M	S_β	+	+	+	0,06	0,20	0,97
S_α	M	S_β								
+	+	+								
0,06	0,20	0,97								

Composition de la solution solide α ($n_\alpha = 84,6$ moles, $x_{Cu} = 0,06$) :

Sa teneur molaire est 6% de Cu et 94% d'Ag.

$n_{Cu} = 5,08$ mol donc $m_{Cu} = 322,6$ g

$n_{Ag} = 79,52$ mol donc $m_{Ag} = 8580,2$ g

masse totale : $m_\alpha = 8902,8$ g

Composition de la solution solide β ($n_\beta = 15,4$ moles, $x_{Cu} = 0,97$) :

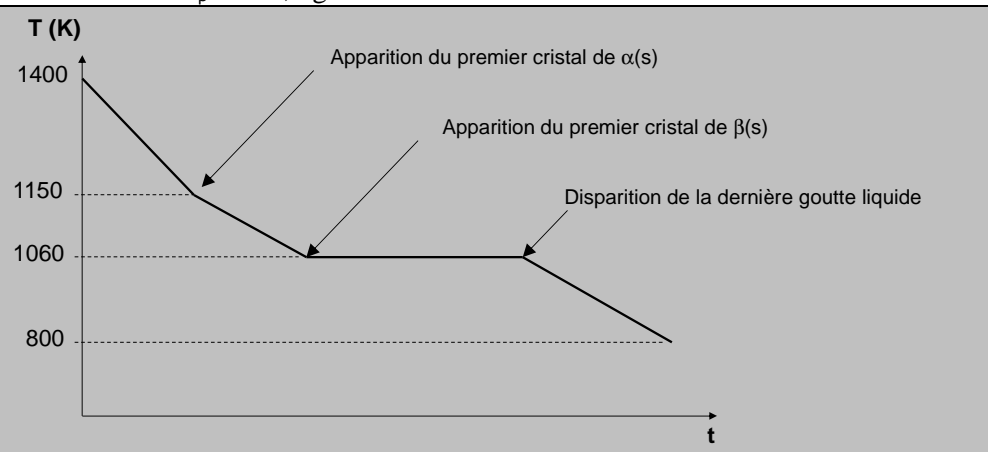
Sa teneur molaire est 97% de Cu et 3% d'Ag.

$n_{Cu} = 14,94$ mol donc $m_{Cu} = 948,7$ g

$n_{Ag} = 0,46$ mol donc $m_{Ag} = 49,6$ g

masse totale : $m_\beta = 998,3$ g

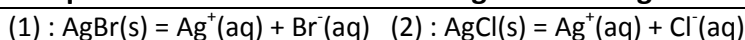
7.



Partie B Equilibres de dissolution des halogénures d'argent

I - Équilibre de dissolution des halogénures d'argent en solution aqueuse

8.



9. à 11.

	(1) : AgBr(s)	(2) : AgCl(s)
$\Delta_r H^\circ$ en $kJ.mol^{-1}$	84,1	63,9
$\Delta_r S^\circ$ en $J.mol^{-1}.K^{-1}$	47,9	33,0
$\Delta_r G^\circ$ en $kJ.mol^{-1}$	69,8	54,1
K_s	$5,8 \times 10^{-13}$	$3,3 \times 10^{-10}$
s en $mol.L^{-1}$	$7,6 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-5}$

AgCl(s) est le sel le plus soluble dans l'eau pure.

II – Approche expérimentale

12.

Compartiment (1) : $Ag^+/Ag(s)$

$$E_1 = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \log([Ag^+]_1)$$

13.

Electrode en argent, baignant dans une solution de Ag^+ :

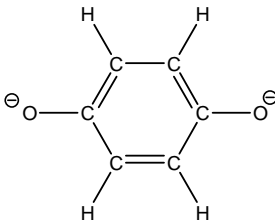
Compartiment (2) : $Ag^+/Ag(s)$

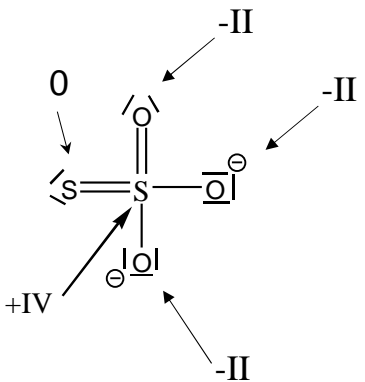
$$[Ag^+]_2 = \frac{K_{s2}^{Exp}}{[Cl^-]_2}$$

$$E_2 = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \log\left(\frac{K_{s2}^{Exp}}{[Cl^-]_2}\right)$$

14.

$$\left(\frac{K_{s2}^{Exp}}{[Cl^-]_2}\right) \approx 10^{-8} \text{ donc } E_2 < E_1 \rightarrow (1) = \text{p\^ole (+)} \text{ et } (2) = \text{p\^ole (-)}$$

15.	$\Delta E = E(1) - E(2) = 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]_1 [Cl^-]_2}{K_{s2}^{Exp}} \right)$												
16.	$K_{s2}^{Exp} = 3,8 \times 10^{-10}$												
17.	Écart relatif avec les prévisions théoriques de la partie I de 13% environ (bon accord).												
18.	Dispositif expérimental adapté On garde les mêmes concentrations que précédemment car on est sûr que le précipité est formé et en excès (AgBr(s) moins soluble que AgCl(s)).												
Partie C	Utilisation en photographie argentique												
	I – Étude de l'étape de révélation												
19.	$Q^{2-} = Q + 2 e^-$ $AgBr(s) + e^- = Ag(s) + Br^-$												
20.	$Q^{2-} + 2 AgBr(s) = Q + 2 Ag(s) + 2 Br^-$ (n = 2 électrons échangés)												
21.	Comme il s'agit d'une réaction redox, on peut utiliser : $\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K^\circ_{révélation}$ $\ln K^\circ_{révélation} = (n \cdot F / RT) \Delta E^\circ$ $K^\circ_{révélation} = 2,41 \times 10^{12}$ Lorsqu'on utilise $\log K^\circ_{révélation} = (n / 0.06) \Delta E^\circ$, on trouve $K^\circ_{révélation} = 1,58 \times 10^{12}$ Les 2 valeurs sont bien sûr acceptées Conclusion : $K^\circ_{révélation} > 10^4$ donc réaction totale												
22.	Composition de la solution : <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Espèce</th> <th>Concentration en mol.L⁻¹</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Na⁺</td> <td>1,589</td> </tr> <tr> <td>SO₃²⁻</td> <td>0,595</td> </tr> <tr> <td>Br⁻</td> <td>0,049</td> </tr> <tr> <td>H₂Q</td> <td>1,135 × 10⁻¹</td> </tr> <tr> <td>HO⁻</td> <td>0,35</td> </tr> </tbody> </table>	Espèce	Concentration en mol.L ⁻¹	Na ⁺	1,589	SO ₃ ²⁻	0,595	Br⁻	0,049	H ₂ Q	1,135 × 10 ⁻¹	HO⁻	0,35
Espèce	Concentration en mol.L ⁻¹												
Na ⁺	1,589												
SO ₃ ²⁻	0,595												
Br⁻	0,049												
H ₂ Q	1,135 × 10 ⁻¹												
HO⁻	0,35												
23.	OH ⁻ impose le pH : $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(K_e/[HO^-]) = 13,5$												
24.	A ce pH, $\frac{[Q^{2-}]}{[HQ^-]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} = 100$ donc l'ion Q ²⁻ est la forme prédominante. H ₂ Q est encore plus minoritaire (presque inexistant) Formule de Q ²⁻ : 												
25.	Quotient de réaction initial : $Q_0 = \frac{[Br^-]^2 \times [Q]}{[Q^{2-}] \times C^{O_2}} = \frac{(0,049)^2 \times 10^{-15}}{1,135 \times 10^{-1}} = 2.12 \times 10^{-17}$												
26.	On constate que $Q_0 < K^\circ_{révélation}$ (donc $\Delta_r G < 0$) donc évolution dans le sens direct.												

Partie B	II. Étude d'un fixateur photographique
27.	<p>Bonus</p>  <p>O est plus électronégatif que S donc :</p> <p>Pour O neutre : récupère 2 électrons du S (car liaison double) : DO vaut [-II].</p> <p>Pour les O chargés : récupère 1 électron du S (car liaison simple) + électron responsable de la charge = total de 2 électrons supplémentaires : le DO de chaque oxygène vaut [-II]. Pour les atomes de S, les DO sont différents du fait des liaisons formés : [0] pour celui lié à l'autre S, [+IV] pour le S central.</p> <p>Somme des DO = [-II] ce qui justifie la charge totale de l'ion</p>
28.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s) \xrightarrow{\text{eau}} 2 \text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)} + 5 \text{H}_2\text{O}(l).$
29.	<p>Application de la loi de Hess à la dissolution: $\Delta_r H^0 = \sum_{i(\text{produits})} \nu_i \Delta_f H^0 - \sum_{i(\text{réactifs})} \nu_i \Delta_f H^0$</p> <p>AN : $\Delta_r H^0 = 2 \cdot (-239,66) + (-644,33) + 5 \cdot (-285,85) - (-2602) = +49,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (endothermique)</p>
30.	<p>M = masse molaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248,2 \text{ g/mol}$. Comme la dissolution est totale, $n_{\text{sel}} = m/M = 0,806 \text{ mol}$</p> <p>$\Delta H = 0$ car les échanges avec le milieu extérieur supposés nuls (dissolution rapide) Construction d'un cycle ou tout raisonnement sensé :</p> $n_{\text{sel}} \Delta_r H^0 + (m_{\text{eau}} + m_{\text{sel}}) C_{p(\text{eau})} (\theta_f - \theta_i) = 0$ <p>(on suppose $C_{p_{\text{sel}}} = C_{p_{\text{eau}}}$ car solution forte dilution)</p> $\left(\frac{200}{248}\right) 49,1 \times 10^3 + (996 + 200) \times 4,18 \times \Delta\theta = 0$ <p>AN : $\theta_f - \theta_e = -7,9^\circ\text{C}$ et $\theta_e = 32,9^\circ\text{C}$</p>
31.	<p>Bonus</p> <p>Il est possible de remonter à la capacité thermique d'un calorimètre exprimé par μ en mesurant la température finalement observée dans un calo après injection d'une quantité d'énergie dans ce calo. Cette quantité d'énergie peut être injectée soit :</p> <ul style="list-style-type: none"> - par méthode physique (RI^2t) en utilisant le principe d'un thermoplongeur de puissance connue - par l'intermédiaire d'une réaction dont nous connaissons avec précision la chaleur échangée (exemple : dissolution d'un sel) - par la méthode « classique » de mélange de volumes connus d'eau chaude et froide de température initiale connue.