

Autour de l'argent

Les différentes sous-parties sont indépendantes. Les valeurs numériques sont regroupées en fin d'énoncé.

I Le métal et ses dérivés

L'argent est un métal à la fois précieux et industriel. Le nom scientifique vient du latin « *argentum* » qui dérive du mot grec « *ἀργός* » signifiant « blanc étincelant ». On le trouve à l'état natif ainsi qu'associé à d'autres éléments comme par exemple le soufre dans le minerai appelé argentite de formule Ag_2S . C'est ce minerai qui servait à préparer autrefois l'argent par mise en fusion puis oxydation du sulfure à l'air.

Actuellement on obtient principalement l'argent comme sous-produit de la préparation d'autres métaux comme le plomb, le cuivre ou l'or. Une grande partie de l'argent provient également du recyclage comportant divers procédés comme l'électrolyse.

I.A – Généralités

I.A.1) Sachant que l'argent présente un seul électron de valence de type s , donner la configuration électronique de l'argent dans son état fondamental. Quelle règle de remplissage n'est pas respectée dans ce cas ? En déduire la position de l'élément dans le tableau périodique (on précisera le numéro de la ligne et de la colonne).

I.A.2) Rappeler la définition des électrons de valence, des électrons de cœur d'un atome. Quels sont les électrons responsables des propriétés chimiques de cet atome ?

I.A.3) L'argent possède 2 isotopes : ^{107}Ag et ^{110}Ag . Rappeler la définition des isotopes.

I.A.4) L'isotope ^{110}Ag est radioactif avec une période (ou durée de demi-vie) de $T = 249$ jours. Sa décomposition correspond à une cinétique du premier ordre dont on note λ la constante de vitesse (constante radioactive). On appelle $N(t)$ le nombre de radionucléides à la date t , et N_0 le nombre initial de radionucléides.

Établir l'expression de $N(t)$ en fonction de N_0 , λ et t puis calculer la constante radioactive λ en jour^{-1} .

I.A.5) L'activité d'une source radioactive se mesure en becquerels (Bq), unité qui correspond au nombre de désintégrations par seconde. L'activité massique est souvent utilisée. Elle correspond à l'activité rapportée à l'unité de masse ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ou $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$). On donne $A_0 = 1,76 \times 10^{14} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$.

Donner l'expression de l'activité $A(t)$ en fonction du temps t , de λ et de A_0 .

I.A.6) Calculer le temps (en jours) au bout duquel l'activité de l'échantillon est devenue égale à $A(t) = 5,00 \times 10^{13} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$.

I.B – L'argent, sous-produit du raffinage du plomb d'œuvre

Une grande partie de la production d'argent provient des minerais argentifères de plomb et de zinc. Nous étudions ici l'étape de coupellation d'un alliage plomb-argent à faible teneur en argent (4%). Il s'agit d'une oxydation d'un mélange liquide plomb-argent à 1373 K.

Pour étudier la coupellation nous allons utiliser les diagrammes d'Ellingham.

I.B.1) Que trace-t-on sur un diagramme d'Ellingham ? En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ? À quoi correspondent les ruptures de pente sur une courbe d'Ellingham ?

I.B.2) Les couples concernés par la coupellation sont les suivants :

Couple (1) : $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$

Couple (2) : PbO/Pb

Écrire les équations des réactions (1) et (2) d'oxydation de l'argent et du plomb respectivement rapportées à une mole de dioxygène.

I.B.3) On donne pour les réactions (1) et (2) les expressions des enthalpies libres standard de réaction dans le domaine de température où les métaux et leurs oxydes sont tous solides :

$$\Delta_r G_1^\circ = -62,0 + 0,132T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r G_2^\circ = -438 + 0,202T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température absolue T (K) pour une température inférieure à 1380 K. On précisera les intervalles de température à considérer.

Dans le cas de la réaction (1), on donne, $1235 \text{ K} \leq T \leq 1380 \text{ K}$: $\Delta_r G_f^\circ = -107 + 0,169T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$.

I.B.4) On s'intéresse à la corrosion des métaux, argent et plomb, par l'air sec sous une pression de 1 bar. Pour simplifier on considère que les métaux et leurs oxydes ont une activité égale à 1 à toute température.

Prévoir à partir de quelle température l'argent est stable dans l'air sec sous une pression de 1 bar. Faire de même dans le cas du plomb.

I.B.5) La coupellation est réalisée à une température de 1373 K, en présence d'air sec sous une pression de 1 bar. Expliquer comment il est possible de récupérer l'argent.

II L'argent en solution aqueuse

II.A – Dosage des ions chlorure de la poudre de lait par la méthode de Charpentier-Volhard

Cette méthode a pour but de déterminer la concentration des ions chlorure dans le lait. Il s'agit d'un dosage indirect qui utilise les ions argent Ag^+ . Certains constituants du lait peuvent réagir avec les ions Ag^+ et ainsi fausser le dosage. C'est pourquoi on réalise un traitement préalable du lait (minéralisation) qui ne sera pas décrit dans cette partie.

Le principe de la méthode de Charpentier-Volhard est le suivant :

Première étape — Réaction des ions chlorure présents dans le lait avec un excès d'ions Ag^+ pour former un précipité blanc de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$.

Deuxième étape — Dosage de l'excès d'ions Ag^+ par une solution de thiocyanate d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{SCN}^-_{(aq)}$) pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent $\text{AgSCN}_{(s)}$.

Troisième étape — Repérage de la fin de précipitation de $\text{AgSCN}_{(s)}$ grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré, l'alun de Fe(III), qui forme, avec l'excès d'ions thiocyanate SCN^- , un complexe de formule $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Le milieu prend alors une teinte « rose saumon ».

Protocole

On dissout une masse $m = 6,33 \text{ g}$ de poudre de lait dans $V_s = 100 \text{ mL}$ d'eau tiède. On ajoute $V_1 = 50 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent à la concentration $C_{\text{Ag}^+} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ puis on procède à la minéralisation. Le milieu est rendu acide par ajout de $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'acide nitrique.

On prélève $V_0 = 50 \text{ mL}$ de la solution précédente, on ajoute 1 mL de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal (indicateur coloré) et on dose par une solution de thiocyanate d'ammonium à $C_{\text{SCN}^-} = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La couleur rose saumon apparaît pour un volume $V_{eq} = 20 \text{ mL}$ de thiocyanate d'ammonium versé.

II.A.1) Parmi les différents volumes à prélever, quels sont ceux qui doivent être mesurés de façon précise ? Quelle verrerie doit-on utiliser dans ce cas ?

II.A.2) Écrire les équations des réactions intervenant dans les trois étapes de cette méthode.

II.A.3) La méthode de Charpentier-Volhard nécessite un milieu fortement acide. Justifier.

II.A.4) La coloration « rose saumon » est perceptible lorsque la concentration du complexe est égale à $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. En considérant que la concentration **totale** en indicateur coloré est sensiblement constante et égale à $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, calculer la concentration en ions Ag^+ à l'apparition de la couleur « rose saumon ». Cette méthode vous paraît-elle précise ?

II.A.5) Calculer la quantité d'ions argent restant dans le prélèvement de volume $V_0 = 50 \text{ mL}$, puis la quantité d'ions chlorure présente initialement dans la masse $m = 6,33 \text{ g}$ de poudre de lait. En déduire la teneur en chlorure, exprimée en gramme d'ions chlorure pour 100 g de poudre de lait. L'étiquette indique une quantité de 505 mg de Cl^- dans 100 g de poudre de lait. Conclure.

II.B – Diagramme E-pH

Étudions ici le système eau-argent-cyanure à l'aide des diagrammes E-pH.

On donne sur la **figure 1** le diagramme E-pH de l'argent en présence de cyanure et pour les conventions de tracé suivantes : $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{\text{CN}^-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

C_{Ag^+} représente la concentration totale en Ag(I), sous toutes ses formes, en solution et C_{CN^-} la concentration totale en cyanure, sous toutes ses formes, en solution.

On a superposé le diagramme E-pH de l'eau à celui de l'argent.

II.B.1) Tracer sur un axe de pH un diagramme de prédominance des espèces HCN et CN^- en solution aqueuse.

II.B.2) On cherche à justifier l'allure du diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré. On part d'une solution très acide d'ions Ag^+ et on augmente progressivement le pH. On note pH_1 le pH à partir duquel le précipité de cyanure d'argent $\text{AgCN}_{(s)}$ apparaît et pH_2 le pH à partir duquel le précipité disparaît. On cherche à retrouver, par le calcul, les valeurs de pH_1 et pH_2 du diagramme E-pH donné **figure 1**.

Le précipité apparaît pour une valeur de pH_1 telle que $0 < \text{pH}_1 < 1$. En utilisant la réponse à la **question II.B.1**, écrire la réaction de précipitation du cyanure d'argent. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de K_A et K_{S4} puis calculer numériquement sa valeur. En déduire pH_1 .

II.B.3) Le précipité disparaît pour une valeur de pH_2 telle que $3 < \text{pH}_2 < 4$. Sous quelle forme majoritaire se trouve Ag(I) dans la solution ? Écrire l'équation de dissolution du précipité en faisant intervenir les espèces majoritairement présentes. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de K_A , K_{S4} et β_2 puis calculer numériquement sa valeur.

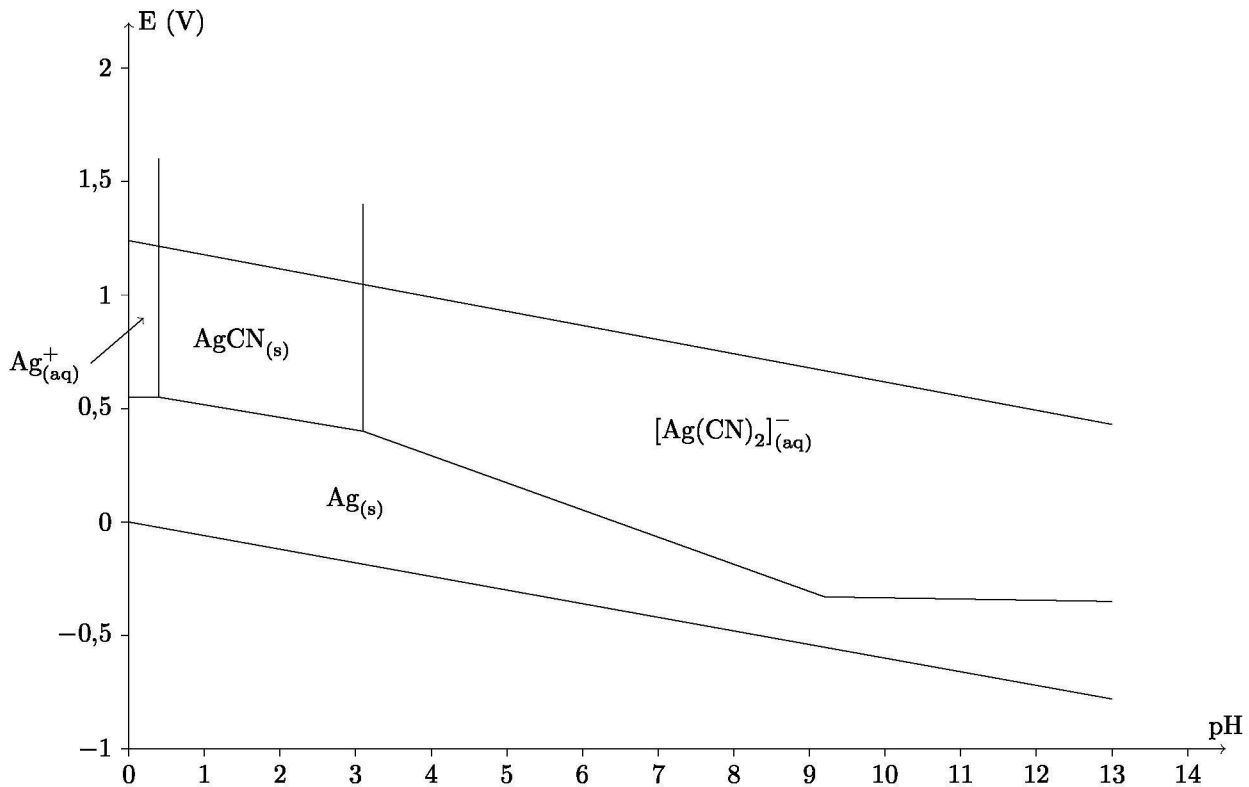


Figure 1 Diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré

II.B.4) Écrire l'équation de conservation de matière du cyanure en ne considérant que les espèces majoritaires à pH_2 . Déterminer l'expression littérale de pH_2 en fonction de K_{S4} , β_2 , K_A , C_{Ag^+} et C_{CN^-} puis calculer la valeur de pH_2 . Vérifier la concordance avec le diagramme.

II.B.5) On s'intéresse maintenant au potentiel du système Ag(I)/Ag(0). On considère les 4 domaines de pH suivants : $\text{pH} \leq \text{pH}_1$, $\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2$, $\text{pH}_2 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_A$, $\text{pK}_A \leq \text{pH}$.

On considère le domaine où $\text{pH} \leq \text{pH}_1$. Écrire la demi-équation électronique correspondant au système Ag(I)/Ag(0). Exprimer la relation de Nernst correspondante puis calculer le potentiel redox du couple. Vérifier la concordance avec le diagramme.

II.B.6) On considère ensuite le domaine où $\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2$. Écrire la demi-équation électronique en considérant les espèces cyanurées qui prédominent dans ce domaine. Exprimer littéralement la relation de Nernst pour ce couple et montrer que le potentiel redox s'exprime par une fonction affine du pH et en déduire la valeur de la pente.

II.B.7) On considère le domaine où $\text{pH}_2 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_A$. Répondre aux mêmes questions qu'au **II.B.6**.

II.B.8) Pour $\text{pH} > \text{pK}_A$, donner les espèces prédominantes puis écrire la demi-équation électronique. En déduire la valeur de la pente et comparer à celle donnée par le diagramme.

II.B.9) On a superposé les diagrammes E-pH de l'argent et de l'eau. On s'intéresse à l'oxydation de l'argent par le dioxygène en milieu cyanuré basique à $\text{pH} > 9,3$.

Écrire l'équation de la réaction correspondante. Comment la superposition des diagrammes E-pH nous permet-elle de prévoir si la réaction est thermodynamiquement favorisée ?

II.C – Traitements de surface en orfèvrerie : argentage et traitements des bains contenant des cyanures

L'argenture est le dépôt d'une couche d'argent sur un support quelconque. En orfèvrerie on réalise l'argenture de pièces métalliques grâce à une électrolyse. L'anode est une plaque d'argent tandis que la cathode est constituée de la pièce à argenter (le plus souvent constituée d'un alliage). Le bain d'argentage est obtenu en mélangeant du cyanure d'argent $\text{AgCN}_{(s)}$ et du cyanure de potassium en solution. La dissolution du cyanure d'argent en présence de cyanures conduit, comme cela a été vu précédemment, au complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Nous considérerons que le bain d'argenture a la composition suivante : la concentration en complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ est égale à $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ et la concentration en CN^- à $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.C.1) Quel est le pH du bain d'argenture ?

II.C.2) Donner les équations des réactions électroniques possibles à l'anode ? À la cathode ? On fera dans chaque cas intervenir les espèces prédominantes en solution.

II.C.3) L'électrolyse peut être qualifiée d'électrolyse à « anode soluble ». En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse.

II.C.4) On réalise l'argenture d'un seau à champagne de surface $S = 780 \text{ cm}^2$ avec un dépôt d'épaisseur $e = 10 \mu\text{m}$. L'intensité I du courant d'électrolyse est de 45 A et la tension U aux bornes des électrodes est de $0,80 \text{ V}$. Le rendement de l'électrolyse est de 96% .

Calculer la durée minimale de l'électrolyse ainsi que l'énergie électrique consommée.

II.C.5) Les ions cyanure contenus dans le bain d'argentage (l'électrolyte) réagissent avec le dioxyde de carbone atmosphérique pour former des ions carbonate CO_3^{2-} et de l'acide cyanhydrique.

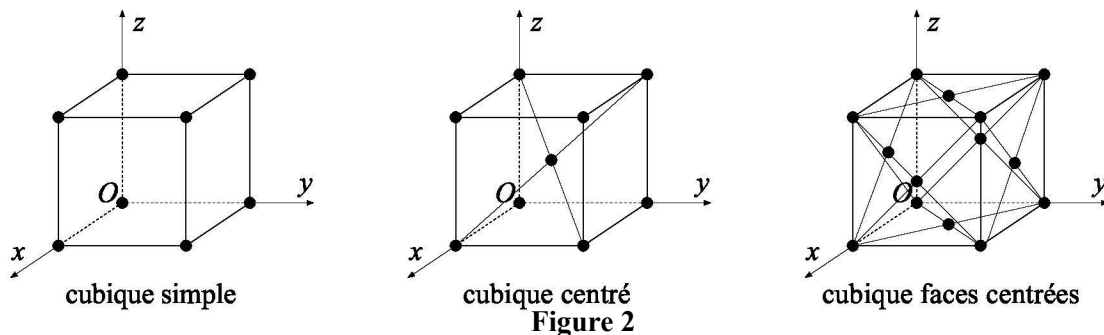
Écrire l'équation de cette réaction et exprimer littéralement sa constante d'équilibre en fonction de K_e , K_{diss} , K_A , K_{A1} et K_{A2} . Faire l'application numérique.

II.C.6) Les ions carbonate du bain sont ensuite éliminés par précipitation de carbonates alcalins (sodium et potassium). Afin d'éliminer les ions cyanure du bain, on les fait réagir en milieu basique avec de l'eau de Javel. Écrire les demi-équations électroniques puis l'équation de la réaction d'oxydation des ions cyanure par les ions hypochlorite. Les couples à considérer sont CNO^-/CN^- et ClO^-/Cl^- .

III Diffraction des rayons X par un cristal d'argent

III.A – Relation de Bragg

On considère des cristaux métalliques décrits par des mailles cubiques de sommet O , de paramètre de maille a , et dont les arêtes sont parallèles aux vecteurs de la base orthonormée $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$. On souhaite comparer les figures de diffraction des rayons X produites par les structures cubique simple (CS), cubique centrée (CC), et cubique à faces centrées (CFC) dont les mailles sont représentées sur la **figure 2**.



III.A.1) Pour les trois structures (CS), (CC), (CFC), donner le nombre d'atomes dans une maille.

III.A.2) On appelle nœud la position du centre d'un atome. Un plan réticulaire est un plan du cristal comportant au moins trois nœuds non alignés. D'après les propriétés de périodicité du cristal, un plan réticulaire contient une infinité de nœuds. On montre qu'un plan réticulaire quelconque traversant la maille cubique de sommet O est caractérisé par trois entiers $(h, k, l) \neq (0, 0, 0)$ appelés indices de Miller, de sorte que le plan réticulaire coupe les axes (Ox) , (Oy) et (Oz) en trois points de coordonnées $A(a/h, 0, 0)$, $B(0, a/k, 0)$ et $C(0, 0, a/l)$. Dans le cas où l'un des indices de Miller est nul, le point d'intersection correspondant est rejeté à l'infini. La distance séparant le

point O du plan réticulaire (h, k, l) vaut $d_{(h,k,l)} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$.

Pour les trois structures (CS), (CC), (CFC), représenter la disposition des nœuds dans les plans réticulaires $(1,0,0)$ et $(1,1,0)$.

III.A.3) On fait parvenir sur le cristal une onde électromagnétique plane monochromatique de longueur d'onde λ . En quelques lignes et sans calcul, expliquer pourquoi les atomes du cristal émettent une onde électro-magnétique de même fréquence que l'onde incidente.

III.A.4) Soient deux atomes occupant les positions O_1 et O_2 (figure 3).

On note $\vec{u}$ et $\vec{u}'$ les vecteurs unitaires dirigeant respectivement l'onde incidente et l'onde émise à l'infini par les atomes. Exprimer la différence de marche $\delta_{2/1}$ entre les rayons parallèles passant par O_1 et O_2 en fonction des vecteurs $\vec{u}$, $\vec{u}'$, $\vec{O_1O_2}$

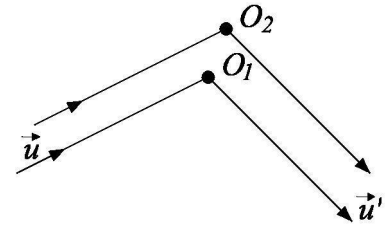


Figure 3

III.A.5) On considère les atomes d'un même plan réticulaire et on note θ et θ' les angles respectifs entre les vecteurs $\vec{u}$, $\vec{u}'$ et ce plan (figure 4). Expliquer pourquoi le rayonnement résultant de l'émission par les atomes de ce plan est particulièrement intense dans la direction $\theta' = -\theta$.

III.A.6) On considère à présent la famille de plans réticulaires parallèles au plan (h, k, l) régulièrement écartés de la distance $d_{(h,k,l)}$ (figure 4). Montrer que le rayonnement diffracté par ces plans est intense pour un angle d'incidence

$$\sin \vartheta = \frac{m\lambda}{2d_{(h,k,l)}}$$

θ vérifiant la relation de Bragg où m est un entier.

Par la suite, on se restreindra à l'ordre $m = 1$ et on posera :

$$\sin \vartheta_{(h,k,l)} = \frac{\lambda}{2d_{(h,k,l)}} = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}$$

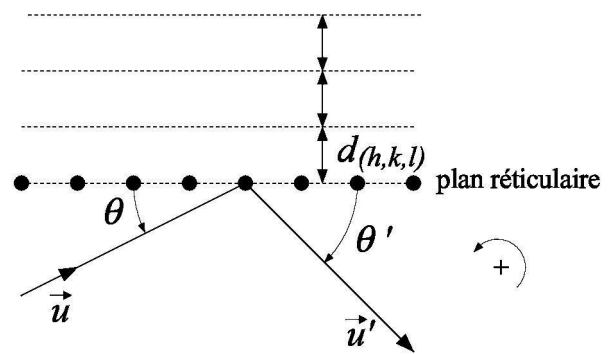


Figure 4

III.A.7) Expliquer pourquoi on ne peut pas utiliser la lumière visible pour étudier la structure d'un cristal d'après son rayonnement diffracté.

III.A.8) La présence de la famille de plans réticulaires (h, k, l) est une condition nécessaire mais pas suffisante pour que le cristal présente un maximum d'émission pour l'angle d'incidence $\theta_{(h,k,l)}$. Ainsi, le réseau (CS) donne bien un maximum d'émission pour l'angle $\theta_{(1,0,0)}$, mais pas les réseaux (CC) et (CFC). Expliquer ce phénomène en examinant le rayonnement émis par les nœuds éventuellement présents dans le plan défini par les indices de Miller $(2, 0, 0)$.

III.A.9) De la même façon, prévoir si les réseaux (CS), (CC) et (CFC) produisent un maximum d'émission pour l'angle d'incidence $\theta_{(1,1,0)}$.

III.B – Chambre de Debye-Scherrer

Afin de déterminer la structure cristalline d'un solide, un échantillon est divisé en un grand nombre de micro-cristaux aléatoirement orientés. La poudre ainsi obtenue est placée dans un capillaire, sur le trajet d'un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X. Le rayonnement diffracté est analysé par un détecteur pouvant tourner autour d'une monture circulaire centrée sur l'échantillon (chambre de Debye-Scherrer). Le signal reçu présente un ensemble de raies repérées par l'angle D (non orienté) par rapport à la direction incidente du faisceau, réparties symétriquement.

III.B.1) Quel est l'intérêt d'utiliser une poudre ?

III.B.2) Quelle est la relation entre l'angle D d'une raie et les indices de Miller (h, k, l) caractérisant les plans réticulaires responsables de ce maximum d'émission ?

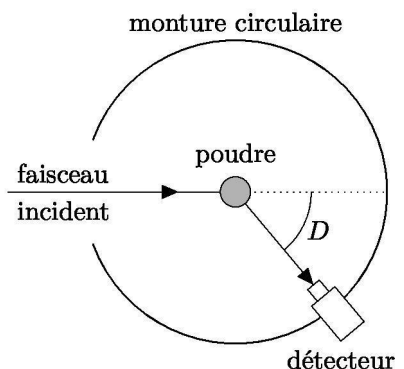


Figure 5

III.B.3) L'argent cristallise selon une maille cubique. La raie correspondant aux indices de Miller $(1,1,1)$ est obtenue en $D = 17,3^\circ$ pour un faisceau de longueur d'onde $\lambda = 71,0$ pm. Quel est le paramètre de maille ?

III.B.4) Pour l'argent, il n'y a pas de raies correspondant aux indices de Miller $(1, 0, 0)$ et $(1, 1, 0)$. Quel est le réseau correspondant ? En déduire le rayon métallique de l'argent.

Valeurs numériques

	Élément argent	Élément chlore
Numéro atomique	$Z_{\text{Ag}} = 47$	$Z_{\text{Cl}} = 17$
Masse molaire	$M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$	$M_{\text{Clg}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique	$\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	

Données thermodynamiques

Élément ou composé	Température de fusion T_{fus}^* (K)	Enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
Ag _(s)	1235	11,3
Ag ₂ O _(s)	décomposition à $T > 1380$ K	
Pb _(s)	1160	11,7
PbO _(s)	588	5,0

Constante d'Avogadro	Constante molaire des gaz parfaits	Composition de l'air
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	20% O ₂ , 80% N ₂

À $T = 298 \text{ K}$ on a :

Produits de solubilité des solides ou gaz

AgCl _(s)	$K_{S1} = 10^{-9,80}$
AgSCN _(s)	$K_{S2} = 10^{-12,0}$
Fe(OH) _{3(s)}	$K_{S3} = 10^{-38,0}$
AgCN _(s)	$K_{S4} = 10^{-15,9}$
CO _{2(g)} = CO _{2(aq)}	$K_{\text{diss}} = 10^{-1,4}$

Constantes de formation β des complexes

[Fe(SCN)] ²⁺	$\log \beta = 2,90$
[Ag(CN) ₂] ⁻	$\log \beta_2 = 21,1$

Produit ionique de l'eau

$$K_e = 1,00 \times 10^{-14}$$

pK_A des couples acide-base

HCN / CN ⁻	$\text{p}K_A = 9,30$
CO _{2(aq)} / HCO ₃ ⁻	$\text{p}K_{A1} = 6,40$
HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	$\text{p}K_{A2} = 10,3$

Potentiels standard d'oxydo-réduction E°

Ag ⁺ / Ag _(s)	$E^\circ_1 = +0,800 \text{ V}$
O _{2(g)} / H ₂ O	$E^\circ_2 = +1,23 \text{ V}$
H ⁺ / H _{2(g)}	$E^\circ_3 = +0,00 \text{ V}$

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

Célérité de la lumière dans le vide $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$