

## ELABORATION DE L'ARGENT PAR COUPELLATION

1. L'approximation d'ELLINGHAM consiste à négliger l'influence de la température sur l'évolution de  $\Delta G$  et de  $\Delta H$  ;  $\Delta G = -T \Delta S$  est alors une fonction affine de T.

2. a.  $2\text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$  ; la variance de ce système est 1, puisqu'il y a 2 constituants indépendants et 3 phases ; l'équilibre est donc déterminé si l'on fixe l'un des paramètres intensifs du système (T ou ici).

b. La loi de Vant'hoff se démontre à partir de la loi d'action de masse :  $K = \frac{a_{\text{Ag}_2\text{O}}}{a_{\text{Ag}}^2 a_{\text{O}_2}^{1/2}} = -R \ln(K^\circ)$  que l'on dérive, puis on utilise la relation de Gibbs-Helmholtz,  $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ , on obtient finalement  $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \ln K^\circ$ .

$\Delta H^\circ$  correspond à l'enthalpie standard de formation de l'oxyde d'argent, donc  $\Delta H^\circ = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et la réaction d'oxydation est exothermique.

Une augmentation de température correspond donc à une diminution de  $K^\circ$  : l'équilibre est moins déplacé dans le sens de formation de l'oxyde pour une température élevée (loi de modération).

c.  $\Delta S^\circ = 121.3 - (2 \cdot 42.5 + \frac{1}{2} \cdot 205.0) = -66.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ; cette entropie de formation de l'oxyde est négative ce qui est cohérent puis que le système  $\{2\text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}\}$  contenant une demi-mole de gaz est plus désordonné que le système  $\{\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}\}$  à la même température.

Avec l'approximation d'ELLINGHAM,  $\Delta G = -31000 + 66.2T$  (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) (1').

d. L'air sec sous un bar contient environ 20% de dioxygène, soit  $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$  ; l'affinité chimique s'écrit  $A = RT \ln()$ , soit ici puisque les activités des solides valent 1,  $A = \frac{1}{2} RT \ln()$ .

En utilisant la loi d'action de masse et la relation (1'), il vient  $p_{\text{O}_2} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$  ; A est donc positive et la réaction peut avoir lieu : l'argent est corrodé.

L'argent sera stable pour une température telle que  $A = 0$ , soit  $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$ . L'utilisation de la loi d'action de masse et de (1') donne  $T = 425 \text{ K}$ .

3. Il faut tenir compte de l'enthalpie de changement d'état de l'argent ; comme l'on garde l'hypothèse d'ELLINGHAM,  $\Delta H^\circ(298) = (1235)$  et  $\Delta H^\circ(1235) = -2 = -53.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour toute température supérieure à 1235K.

D'autre part  $\Delta S^\circ = \Delta S_f^\circ = 9.1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ(1235) = -2 = -84.4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Finalement  $\Delta G = -53600 + 84.4T$  en  $\text{J.mol}^{-1}$ .

R : On vérifie que pour 1235K les deux expressions donnent la même valeur (environ  $50.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

4. et 6.a.



5. Oui la pente doit être plus élevée après la fusion car la phase liquide est plus désordonnée que la phase solide, donc l'entropie standard de (2) est plus négative que celle de (1).
6. b.  $\text{Pb}_{(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{PbO}_{(l)}$  ; la pente sera maintenant moins grande puisque ici c'est un produit qui passe dans un état moins ordonné : l'entropie standard sera donc moins négative ;  $= -109.3 + = -99.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Et de la même manière  $= -224 + 11.7 = 212.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , soit  $= -212000 + 99.2T \text{ J.mol}^{-1}$  (on vérifie là encore la continuité de ).
7. A cette température seul le plomb sera oxydé (il faudrait pour le montrer calculer  $A_2$  et  $A_5$  à cette température avec  $P_{\text{O}_2, \text{eq}} = 0.2 \text{ bar}$ , mais les positions des deux couples sur le diagramme d'ELLINGHAM sont assez significatives et l'on peut aussi se référer à la question 2.e.) ; d'après les températures de fusion PbO et Ag seront liquides ; or d'après les données, la masse volumique de l'argent liquide est supérieure à celle de PbO liquide : on pourra recueillir l'argent dans le fond du creuset.

## APPLICATION A LA PHOTOGRAPHIE

1. A 298K on obtient en appliquant la loi d'action de masse  $K^\circ = 2 \cdot 10^{-17}$  pour la réaction  
pellicule  $\rightarrow$  image latente ; la disparition de cette image latente est donc très favorisée.  
HQ

pH  
10  
 $Q^{2-}$   
 $H_2Q$   
11.5

2. a.

b. Pour  $pH < 10$  il faut considérer le couple  $Q/H_2Q$  :  $Q + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2Q$ , soit  $E = 0.70 + 0.03 \log()$  avec les conventions à la frontière.

Pour  $pH$  compris entre 10 et 11.5, le couple est  $Q/HQ^-$ , il n'y a plus qu'un  $H^+$  échangé et la pente sera  $-0.03$ .

Enfin pour  $pH > 11.5$ , il n'y a plus de  $H^+$  échangé et la pente est nulle.

Les différentes droites sont tracées en tenant compte de la continuité du potentiel.



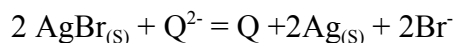
R : On pourra vérifier la justesse des courbes en calculant par exemple le potentiel standard du couple  $Q/Q^{2-}$  qui vaut  $0.7 + 0.03 \log(K_1 K_2) = 0.055$  V ce qui correspond bien à l'ordonnée à l'origine de troisième partie de la courbe ci-dessus.

c. Il y a un gramme de NaBr de masse molaire  $103 \text{ g.mol}^{-1}$  dans 200 mL :  
 $[Br^-] = 4.85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le potentiel est donné par la relation de Nernst dans laquelle on exprime  $[Ag^+]$  en fonction de  $K_s$  et  $[Br^-]$  :  $E = 0.8 + 0.06 \log()$  ;  $E = 0.14$  V.

d. D'après le diagramme (cf. ci-dessus) le pH est d'environ 10 ce qui correspond à la zone où  $\text{HQ}^-$  et  $\text{H}_2\text{Q}$  sont en quantités comparables, le tracé du diagramme n'est alors guère précis.

e. Le pH réel est donné par la concentration de  $\text{OH}^-$  qui est de  $0.35 \text{ mol.L}^{-1}$  ; le pH sera donc voisin de 13.5 (on ne peut être très précis car activité et concentration ne sont plus assimilables). De toute façon ce pH est largement supérieur à 11.5 et l'espèce prédominante est  $\text{Q}^{2-}$  :



f. Exprimons la vitesse à partir de Q :  $v = \frac{d[\text{Q}]}{dt} = k$  car la réaction est d'ordre zéro. Ainsi,  $[\text{Q}] = kt$  en considérant que  $[\text{Q}]_0 = 0$ .

Or d'après la loi d'Arrhénius,  $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$ , soit  $[\text{Q}] = A \exp(-\frac{E_a}{RT}) \cdot t$ .

Comme l'on cherche des résultats identiques  $[\text{Q}]$  est le même quelle que soit la température et .

Cette relation permet d'obtenir  $E_a = 88.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Pour 293 K,  $\Delta t = 3 = 5.5 \text{ min}$ . (Le calcul avec la valeur  $t = 8 \text{ min}$  pour 290 K redonne bien la même valeur ).

g. Si l'on prolonge cette réaction, toute la pellicule sera révélée : l'image négative sera complètement noire et la photo toute blanche.

Le bain d'arrêt doit arrêter la réaction d'oxydo-réduction en changeant par exemple les conditions de pH : si l'on utilise un tampon  $\approx 9$ , on bloque thermodynamiquement la réaction (cf. diagramme :  $e = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Q}} \approx 0$ ).

3. a.  
S  
O  
O  
O  
S

Comme O, S possède 6 électrons de valence, il y a donc 32 électrons à répartir. Les trois formes mésomères les plus importantes sont celles où les doublets tournent sur les différents oxygènes comme indiqué ci-contre.

La géométrie est tétraédrique (VSEPR).

R : Les charges sont portées par les oxygènes, plus électronégatifs que S ; S peut dépasser l'octet. Les formes les plus importantes sont celles où les séparations de charge sont minimales.

b.  $\text{AgBr}_{(\text{s})} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{Br}^-$  ; la constante de cette réaction est  $= 16$ .

c. 120 mg de bromure d'argent correspondent à  $= 6.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de AgBr.

Comme 1 mol de AgBr réagit avec 2 mol de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , il faut  $2 \cdot 6.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$ , c'est à dire environ 0.2 g de ce produit ( $M = 158 \text{ g.mol}^{-1}$ ) pour un film et donc 400 g pour les 5 litres de solution.

4. Les parties de la pellicule qui ont reçu la lumière lors de la photo sont noires (argent pulvérulent) après les opérations précédentes alors que celles qui n'ont pas été photosensibilisées vont rester transparentes d'où le terme de négatif (contrastes inversés).

## ETUDE STRUCTURALE DE L'IODURE D'ARGENT

1.  $\rho_C = \frac{Z}{V_C}$ , où  $k$  est le nombre de motifs par maille ; l'application numérique donne  $k = 4$ .
2. Si l'on place des ions  $I^-$  aux sommets du cube, on a placé  $= 1$  ion  $I^-$  dans la maille ; pour en ajouter 3 autres il faut que le réseau d'ions  $I^-$  soit un réseau cfc (les six centres appartiennent à 2 mailles chacun).
3. La structure de la blende est bien effectivement une structure c.f.c. (en général d'anions), les cations occupant la moitié des sites tétraédriques. Comme il y a huit sites T, on trouve bien quatre ions  $Ag^+$  et donc quatre motifs par maille.

b

$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$

a

c

Les coordonnées réduites des autres ions  $Ag^+$  sont  $[\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}]$  ;  $[\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}]$  ;  $[\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}]$  :

- Si l'on considère les deux ions  $Ag^+$  ci-dessus la distance qui les sépare est (moitié de la diagonale d'un carré de côté  $a_C$ , ou encore  $\frac{a_C}{\sqrt{2}}$  en utilisant les indices). C'est aussi la distance qui sépare deux plus proches voisins  $I^-$  ; d'après la question 2., le réseau  $Ag^+$  est aussi un réseau cfc décalé de celui des ions  $I^-$  de  $\frac{a_C}{4}$  sur la grande diagonale.
4. Les coordinences sont 4 (sites T et équivalence des deux sous-réseaux).
  5.  $I^-$  et  $Ag^+$  tangentent suivant la grande diagonale, donc la distance cherchée vaut  $\frac{a_C}{\sqrt{2}}$ , soit 281 pm. Or  $r^+ + r^- = 342$  pm ce qui est très différent et suggère que AgI ne doit pas être ionique.
  6. Les ions  $Ag^+$  occupant des sites T, les angles I-Ag-I valent  $109,5^\circ$ .
  7. L'électronégativité est une grandeur relative qui caractérise l'aptitude d'un atome à attirer le doublet de liaison qui le lie à un autre atome.  
L'application de la relation du texte donne 12.5 %.

8. On aurait alors  $R(\text{Ag}) + R(\text{I}) = a'_C$ , soit avec les valeurs du texte  $a'_C = 660.5 \text{ pm}$ .
9. Ainsi que le suggérait déjà la question 5., compte-tenu du faible pourcentage ionique déterminé en 7. et de  $a_{\text{Cexpérimental}} \approx a'_{\text{Cthéorique covalent}}$  on peut affirmer que la liaison est covalente.

## L'ARGENT EN CHIMIE ORGANIQUE

1. a.  
 $\begin{array}{c} +\delta \\ \text{X} \\ \text{C} \\ -\delta \end{array}$

Cette liaison est polarisée comme indiqué ci-contre à cause de la plus grande électronégativité des halogènes par rapport à celle du carbone. Le moment dipolaire de la liaison décroît, sa longueur augmente et son énergie diminue lorsque l'on descend du fluor à l'iode dans la colonne.

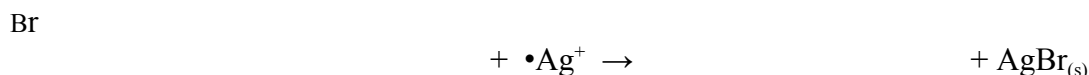
b. La polarisabilité (qui s'exprime en  $\text{m}^3$ ) augmente avec la « taille » du nuage électronique qui est de moins en moins important lorsque l'on remonte dans la colonne. La liaison C-I est donc plus « déformable » lorsqu'elle est soumise à un champ électrique que la liaison C-F, et la réactivité de C-X décroît lorsque l'on remonte dans la colonne des halogènes.

R : avec un modèle simple le moment dipolaire induit s'écrit  $p_{\text{induit}} = \alpha \epsilon E_{\text{appliqué}}$ , où  $\alpha$  est la polarisabilité de la liaison et  $\epsilon$  la permittivité du milieu.

2. a. Le bilan de cette réaction de substitution nucléophile s'écrit :



b. L'ion  $\text{Ag}^+$  va permettre la formation plus rapide du carbocation (rôle d'acide de Lewis) :



La deuxième étape correspond à l'attaque nucléophile de l'alcool sur le carbocation

$$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$$

OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

La dernière étape est une déprotonation rapide qui conduit à l'éther-oxyde :  $\text{H}^+$   
+

Le 2-bromo-2-méthylpropane conduit à un carbocation tertiaire beaucoup plus stable que le carbocation primaire précédent, l'énergie de d'activation de l'étape de sa formation sera donc plus basse (postulat de Hammond) et la réaction correspondante plus rapide (formation du carbocation = étape limitante dans une S<sub>N</sub>1).

c. On peut dire que III > II : c'est le même carbocation mais la liaison C-I est plus réactive que la liaison C-Br (cf. supra).

Pour I, ..., VI (III exclu) l'halogène est le même, il faut donc comparer les stabilités des carbocations : plus il est stable plus l'espèce produit réagira vite ; V et VI sont stabilisés par mésomérie et V est plus stable que VI (plus de formes mésomères importantes) ; IV est primaire, I secondaire et II tertiaire, donc nous aurons le classement :

V > VI > II > I > IV.

Il est impossible de prévoir qualitativement la réactivité de III par rapport à V et VI (carbocations et halogènes différents : quel est l'importance relative de ces deux facteurs ?).

OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

d.

H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>O