DS n°2
SOLUTIONS AQUEUSES – THERMOCHIMIE

Problème n°1 : Composés électrochromiques dérivés du molybdène (E3A MP 2011)

Les véhicules automobiles actuellement commercialisés sont pratiquement tous équipés d'une climatisation de l'habitacle. Cet élément de confort induit un surcoût énergétique en termes de consommation en carburant. Les concepteurs de véhicules sont donc amenés à innover, en réalisant des vitrages qui participent à l'abaissement de température dans l'habitacle.

Les dispositifs électrochromiques capables de moduler la réflexion ou la transmission de la lumière peuvent équiper les pare-brise et toits d'automobile. Ils utilisent le changement réversible de couleur obtenu par oxydoréduction d'un matériau d'électrode dont la forme oxydée et la forme réduite sont de couleurs différentes. À côté du trioxyde de tungstène WO_3, se développe actuellement le trioxyde de molybdène MoO_3, notamment pour les applications dans le secteur de l'habitacle automobile. La partie active des vitrages est un film mince (épaisseur 0,3 µm) réalisé par dépôt en phase vapeur sur la plaque de verre.

D. Élaboration de MoO_3

1. Grillage du sulfure de molybdène

Le molybdène et ses dérivés sont extraits de la molybdénite MoS_2. Après concassage, broyage puis enrichissement par flottation (pour éliminer les concentrés de cuivre et de tungstène), le minerai est grillé à l'air dans un réacteur (l'eau est évaporée et le soufre est éliminé sous forme de SO_2), selon la réaction :
$MoS_{2(s)} + 7/2\ O_{2(g)} = MoO_{3(s)} + 2\ SO_{2(g)}$ [1]

D1a. À l'aide des données thermodynamiques fournies en annexe, calculer l'enthalpie standard de la réaction [1] à 298 K puis à 700 K dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

D1b. Quelle est la caractéristique de cette réaction de grillage ?

L'opération de grillage est réalisée en partant d'un mélange stoechiométrique de MoS_2 et d'air (renfermant 20 % de dioxygène et 80 % de diazote), initialement à 298 K.

D1c. Quelle est la température maximale finale T_F atteinte par le mélange, compte tenu de la chaleur dégagée par le grillage isobare de MoS_2 à 700 K ?

L'oxyde MoO_3 est ensuite purifié par voie humide à l'aide de NH_4OH afin d'éliminer Cu, Ni et W sous forme de sulfures. Comme le procédé de dépôt électrochimique ultérieur, à partir d'une phase vapeur, nécessite l'utilisation de poudre métallique pure de molybdène, il convient au préalable de réduire l'oxyde.

2. Réduction du trioxyde de molybdène

La réduction de l'oxyde MoO_3 en métal Mo est réalisée grâce au dihydrogène dans un four : H_2 (très pur et très sec) circule à contre-courant sur des nacelles recouvertes de poudres de MoO_3. L'ensemble est à la pression atmosphérique P = P° = 1 bar. Les opérations de réduction sont réalisées entre 700 et 1300 K (domaine de températures pour lequel le métal et l'oxyde sont solides, non miscibles) en deux étapes successives.
Autour de 800 K, le dihydrogène réduit tout d'abord MoO_3 en MoO_2 et est lui même réduit en H_2O.

D2a. Écrire cette réaction de réduction, notée [2], pour laquelle l'enthalpie libre standard s'exprime en fonction de la température selon : $\Delta_r G°_2(T) = -85600 - 26,7.T$ ($J.mol^{-1}$), puis calculer la constante d'équilibre de cette réaction $K°_2$ à 800 K.

D2b. Préciser, en se servant de l'affinité chimique, si la réduction démarre instantanément ou non. Sachant qu'au départ N moles de MoO_3 ont été introduites dans les nacelles, déterminer le nombre de moles n_1 de dihydrogène nécessaires pour réduire la totalité de MoO_3.

La deuxième étape est réalisée à plus haute température, vers 1000 K.

D2c. Écrire la réaction de réduction, notée [3], de MoO_2 en Mo, pour laquelle l'enthalpie libre standard s'exprime en fonction de T selon : $\Delta_r G°_3(T) = 105300 - 98,6.T$ ($J.mol^{-1}$), puis calculer la constante d'équilibre de cette réaction $K°_3$ à 1000 K.

D2d. Montrer, en exprimant l'affinité de la réaction [3], que cette seconde étape ne peut démarrer dès la fin de la réduction de MoO_3 en MoO_2. En déduire le nombre de moles n_2 de dihydrogène nécessaires pour assurer le démarrage de cette seconde réduction. (Toute considération cinétique sera négligée).

D2e. Déterminer, en utilisant le tableau d'avancement de la réaction, le nombre de moles n_3 de dihydrogène nécessaires pour réduire la totalité de MoO_2 en Mo.

D2f. En déduire le nombre total de moles de dihydrogène $n(H_2)$ nécessaires à la réduction de MoO_3, sachant qu'une masse de 3 tonnes de MoO_3 a été déposée sur les nacelles.

D2g. Quel traitement le dihydrogène excédentaire doit-t-il subir avant d'être réinjecté dans le réacteur ?

Données :

Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$) : O : 16,0 ; Mo : 95,9
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K :

Élément ou composé	Enthalpie standard de formation ($\Delta_f H°$) en $kJ.mol^{-1}$	Entropie molaire standard (S°) en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	Capacité thermique molaire à pression constante ($C_P°$) en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
$Mo_{(s)}$	0	28,7	24,1
$MoS_{2(s)}$	-235,1	62,6	63,5
$MoO_{2(s)}$	-588,9	46,3	56,0
$MoO_{3(s)}$	-745,1	77,7	75,0
$H_{2(g)}$	0	130,6	28,8
$O_{2(g)}$	0	250,0	29,4
$N_{2(g)}$	0	191,5	29,1
$SO_{2(g)}$	-296,8	248,1	39,9
$H_2O_{(g)}$	-241,8	188,8	33,6

Problème n°2 : Métallurgie du vanadium

Mine à ciel ouvert (Arkansas, USA)

Minerai de patronite (Pérou)

Vanadium métallique

Le vanadium est extrait de la patronite minerai contenant du sulfure de vanadium VS_4 mais également des sulfures de fer et de nickel. Après des opérations d'enrichissement par flottation, le minerai est grillé afin d'isoler le pentaoxyde de vanadium V_2O_5 (ou oxyde de vanadium V), puis une réduction permet d'obtenir le vanadium métallique.

Ce métal est principalement utilisé dans la préparation d'aciers.

Ce problème a pour but d'étudier la dernière étape du procédé métallurgique : l'obtention du vanadium métallique à partir du pentaoxyde de vanadium.

Des données numériques figurent à la fin du problème. Les solides sont tous non miscibles.

Étude de l'équilibre entre V_2O_5 et V en dessous de 963 K

1. Énoncer l'approximation d'Ellingham. On considérera cette approximation valable dans la suite du problème.

2. Ajuster l'équation de réaction, notée [1], de l'oxydation du vanadium solide en pentaoxyde de vanadium solide par le dioxygène gazeux. L'équation sera donnée avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le dioxygène du côté des réactifs.

3. Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction [1] $\Delta_r G°_1(T)$ pour $298 < T < 963$ K.

4. Combien de paramètres intensifs peuvent être contrôlés indépendamment par un opérateur pour que le système atteigne l'état d'équilibre chimique ? Commenter.

5. Proposer (en justifiant) des conditions de température et de pression permettant d'optimiser l'obtention du vanadium métallique.

6. En supposant que la transformation se déroule dans une enceinte thermostatée et de volume constant, est-il préférable de travailler en présence ou absence de diazote ?

7. Calculer la pression partielle du dioxygène à l'équilibre à 298 K. En déduire la forme sous laquelle se trouve le vanadium, V ou V_2O_5, à l'air ambiant (le candidat est amené à choisir des valeurs pertinentes pour modéliser l'air ambiant).

8. Montrer qu'il est impossible de produire du vanadium solide à partir du pentaoxyde de vanadium par simple chauffage, pour T < 963 K, sous une pression partielle de dioxygène égale à 0,2 bar ?

Élargissement de l'intervalle de température

9. En tenant compte des états physiques des constituants, écrire l'équation [1'] d'oxydation du vanadium pour 963 < T < 2163 K.

10. En vous aidant d'un cycle, établir la relation entre les enthalpies standard de réaction, $\Delta_rH°_1$ et $\Delta_rH°_1$', et l'enthalpie standard de fusion de V_2O_5. En déduire la valeur de $\Delta_rH°_1$'. Par analogie, déterminer la valeur de $\Delta_rS°_1$'.

11. En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction [1'], $\Delta_rG°_1$'(T), pour 963 < T < 2163 K.

12. Montrer qu'il est impossible de produire du vanadium solide à partir du pentaoxyde de vanadium par simple chauffage, entre 963 et 2163 K, sous une pression partielle de dioxygène égale à 0,2 bar ?

Le pentaoxyde de vanadium se décomposant au-dessus de 2023 K, il est impossible de produire du vanadium par chauffage de son oxyde. L'emploi d'un réducteur est donc envisagé pour effectuer cette transformation.

Réduction par le calcium

La figure 1 représente le diagramme d'Ellingham des couples d'oxydo-réduction V_2O_5/V (tracé (a)) et CaO/Ca (tracé (b)).

L'ordonnée est l'enthalpie libre de réaction $\Delta_rG°(T)$ pour l'équation d'oxydation du métal en son oxyde, ajustée avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le dioxygène du côté des réactifs.

Pour le vanadium, les portions de droite (a) représentent $\Delta_rG°_1(T)$ pour T < 963 K et $\Delta_rG°_{1'}(T)$ pour T > 963 K.
Pour le calcium, les équations des portions de droite et les équations de réaction [2] et [2'] associées sont :
- *pour T < 1115 K : équation [2] : $2\ Ca_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ CaO_{(s)} \rightarrow \Delta_rG_2°(T) = -1270 + 0{,}212.T$ (kJ.mol^{-1})*
- *pour T > 1115 K : équation [2'] : $2\ Ca_{(\ell)} + O_{2(g)} = 2\ CaO_{(s)} \rightarrow \Delta_rG_2'°(T) = -1287 + 0{,}227.T$ (kJ.mol^{-1}).*

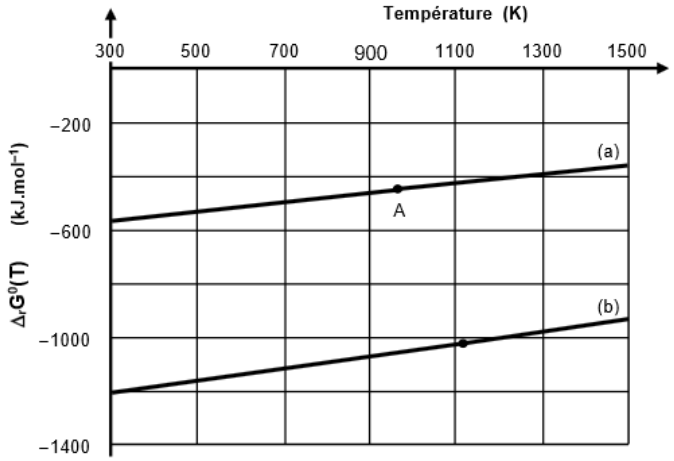

Figure 1 : Diagramme d'Ellingham des couples V_2O_5/V, courbe(a) et CaO/Ca, courbe(b).

L'équation (*) de la réduction du pentaoxyde de vanadium par le calcium s'écrit (l'état physique des constituants n'est pas précisé car il dépend de la température de travail) :

(*) $2/5\ V_2O_5 + 2\ Ca = 4/5\ V + 2\ CaO$

13. Montrer que ce type de diagrammes permet d'accéder, par simple lecture graphique, à la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction (*).

14. En déduire le caractère favorable ou défavorable de la transformation d'équation (*) entre 300 et 1500 K.

15. À 300 K, que vaut le quotient de réaction associé à (*) ? Conclure sur le sens d'évolution de la transformation d'équation (*).

Industriellement, la production de vanadium pur à 99,5 % consiste à réduire du pentaoxyde de vanadium V_2O_5 *par le calcium à 1223 K.*

16. Commenter le choix des industriels en matière de rendement et de cinétique.

Données :

Constantes d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Espèce	$V_{(s)}$	$V_2O_{5(s)}$	$O_{2(g)}$	$Ca_{(s)}$	$CaO_{(s)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	0	-1551	0	0	-635
Entropie molaire standard S° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	28,9	131,0	205,2	41,6	38,1
Température de fusion (K)	2163	963,0		1115	2853
Enthalpie standard de fusion $\Delta_{fus}H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	21,5	64,5		8,5	59,0
Entropie standard de fusion $\Delta_{fus}S°$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	9,94	67,0		7,62	20,7

Problème n°3 : Utilisation du mélange eau-glycol comme mélange de refroidissement antigel (Centrale-Supélec MP 2013)

A – Étude thermodynamique du mélange

On donne la loi de variation de l'enthalpie standard de réaction avec la température :

$$\frac{d\Delta_r H°}{dT} = \Delta_r C°_P = \sum_i \nu_i C°_{P,m,i}$$

A1. Déterminer l'expression numérique de l'enthalpie standard de fusion de la glace en fonction de la température T < 273,15 K et sous une pression p = 1 bar.

Le mélange de refroidissement antigel est constitué de glycol (noté 1) et d'eau (noté 2). À l'état liquide ils forment un mélange idéal et ils ne sont pas miscibles à l'état solide.

A2.1. Donner l'expression du potentiel chimique à la température T < 273,15 K et à la pression p = 1,00 bar de l'eau solide et de l'eau liquide dans le mélange liquide de fraction molaire x_2 en eau.

A2.2. En écrivant la condition d'équilibre de l'eau, au début de solidification, à la température T, établir la relation :

$$\frac{\Delta_{fus} G°(H_2O,T)}{T} = -R \ln x_2$$

où $\Delta_{fus}G°(H_2O,T)$ est l'enthalpie standard de fusion de la glace à la température T.

A2.3. En utilisant la relation de gibbs-Helmholtz, en déduire la relation :

$$\frac{\Delta_{fus} H°(H_2O,T)}{T^2} = R \frac{d \ln x_2}{dT}$$

A2.4. Montrer par intégration de l'équation précédente, la relation suivante qui lie la fraction molaire x_2 et la température T d'apparition des premiers cristaux de glace :

$$\ln x_2 = A \ln \frac{T}{T_f} + B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right)$$ où A = 4,71, B = 564,35 K et T_f = 273,15 K.

A2.5. Déterminer alors la fraction molaire en glycol que doit contenir l'antigel pour que le mélange ne gèle pas jusqu'à une température de −27,0°C.

B – Dosage d'un antigel

Une solution aqueuse S est obtenue en diluant 200 fois un antigel commercial permettant de protéger les radiateurs des automobiles jusqu'à −27°C. On se propose de doser la solution S ; on note c_3 la concentration molaire en glycol ($C_2H_6O_2$) de la solution S et C la concentration molaire en glycol de l'antigel.

Le protocole est le suivant :

− Étape 1

- dans un erlenmeyer introduire un volume V_1 = 10,0 mL de dichromate de potassium, (2 K^+, $Cr_2O_7^{2-}$), de concentration molaire $c_1 = 1{,}00\times10^{-1}$ mol·L^{-1}, puis ajouter lentement en agitant et en refroidissant 5 mL d'acide sulfurique concentré ;
- ajouter un volume V_3 = 10,0 mL de solution S à doser ;
- porter le milieu réactionnel au bain-marie bouillant pendant 30 minutes (l'erlenmeyer est équipé d'un réfrigérant à air permettant de condenser les vapeurs éventuelles).

− Étape 2

- refroidir le mélange réactionnel à température ambiante, ajouter environ 50 mL d'eau en rinçant les parois de l'erlenmeyer puis en agitant et en refoidissant 3,5 mL d'acide phosphorique concentré ;
- ajouter alors quelques gouttes de diphénylaminesulfonate de baryum, indicateur de fin de réaction, doser par une solution d'ions fer(II), Fe^{2+}, de concentration molaire $c_2 = 2{,}50\times10^{-1}$ mol·L^{-1} jusqu'au vert franc de la solution dans l'erlenmeyer.

B1. Donner les demi-équations électroniques des différents couples rédox intervenant dans ce dosage.

B2. Établir les équations des deux réactions (1) et (2) ayant lieu respectivement dans l'étape 1 et dans l'étape 2.

On admet par la suite que ces réactions sont totales.

B3. Établir la relation à l'équivalence entre les quantités de matière de glycol, n(gly), d'ions dichromate, n($Cr_2O_7^{2-}$) et d'ions fer(II), n(Fe^{2+}), introduits à l'équivalence.

B4. Le volume de solution d'ions fer(II) versé à l'équivalence est $V_{éq}$ = 9,30 mL. En déduire la concentration molaire c_3 en glycol de la solution S puis celle, C, de l'antigel commercial.

B5. La masse volumique de l'antigel commercial est ρ = 1,06 g·cm^{-3}, déterminer la fraction molaire en glycol de l'antigel commercial. Ce résultat est-il en accord avec celui obtenu au **A2.4** ? Le mélange liquide glycol-eau est-il idéal ?

Données :

Constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Masses molaires moléculaires $M(H_2O) = 18{,}0\ g \cdot mol^{-1}$, $M(glycol) = 62{,}1\ g \cdot mol^{-1}$

Pour la glace, sous 1,00 bar :
température de fusion $T_{fus} = 273{,}15\ K$
enthalpie standard de fusion à 273,15 K $\Delta_{fus}H° = 5{,}994\ kJ \cdot mol^{-1}$

Potentiels standards à 25°C
$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} / Cr^{3+}{}_{(aq)}$ $E°_1 = 1{,}33\ V$
$Fe^{3+}{}_{(aq)} / Fe^{2+}{}_{(aq)}$ $E°_2 = 0{,}77\ V$
$CO_2, H_2O_{(aq)} / C_2H_6O_{2(aq)}$ $E°_3 = -0{,}24\ V$

$RT/F \ln 10 = 0{,}059\ V$ (à T = 25°C)

L'acide sulfurique sera considéré ici comme un diacide fort en solution aqueuse.
En solution aqueuse les ions $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$ sont orangés et les ions $Cr^{3+}{}_{(aq)}$ sont verts.
Le diphénylamine sulfonate de baryum est un indicateur de fin de réaction utilisé en oxydoréduction : sa forme réduite est incolore et sa forme oxydée rouge-violacée, le potentiel standard du couple est 0,80 V.

Capacités calorifiques (ou thermiques) molaires standard à pression constante $C°_{p,m}$ considérées comme indépendantes de la température :

	$H_2O_{(s)}$	$H_2O_{(\ell)}$	$H_2O_{(g)}$
$C°_{p,m}$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	36,18	75,30	33,58

Problème n°4 : L'argent en solution aqueuse (Centrale-Supélec MP 2011)

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 en retour 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 $AgCl_{(s)}$.
- Deuxième étape – Dosage de l'excès d'ions Ag^+ par une solution de thiocyanate d'ammonium ($NH_4^+ + SCN^-$) pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent $AgSCN_{(s)}$.
- Troisième étape – Repérage de la fin de précipitation de $AgSCN_{(s)}$ 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 $[Fe(SCN)]^{2+}$. Le milieu prend alors une teinte « rose saumon ».

Protocole :

On dissout une masse m = 6,33 g de poudre de lait dans V_S = 100 mL d'eau tiède. On ajoute V_1 = 50 mL de solution de nitrate d'argent à la concentration $C(Ag^+) = 5{,}00\times10^{-2}$ mol.L^{-1} puis on procède à la minéralisation. Le milieu est rendu acide par ajout de V_2 = 10 mL d'acide nitrique.
On prélève V_0 = 50 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 $C(SCN^-) = 2{,}50\times10^{-2}$ mol.L^{-1}. La couleur rose saumon apparaît pour un volume V_{eq} = 20 mL de thiocyanate d'ammonium versé.

A1. Parmi les différents volumes à prélever, quels sont ceux qui doivent être mesurés de façon précise ? Quelle verrerie doit-on utiliser dans ce cas ?

A2. Écrire les équations des réactions intervenant dans les trois étapes de cette méthode.

A3. La méthode de Charpentier-Volhard nécessite un milieu fortement acide. Justifier de manière quantitative en se référant aux données.

A4. La coloration « rose saumon » est perceptible lorsque la concentration du complexe est égale à $5{,}0\times10^{-6}$ mol.L^{-1}. En considérant que la concentration totale en indicateur coloré est sensiblement constante et égale à $5{,}0\times10^{-2}$ mol.L^{-1}, calculer la concentration en ions Ag^+ à l'apparition de la couleur « rose saumon ». Cette méthode vous paraît-elle précise ?

A5. Calculer la quantité d'ions argent restant dans le prélèvement de volume V_0 = 50 mL, puis la quantité d'ions chlorure présente initialement dans la masse m = 6,33 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.

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 : $C(Ag^+) = 1\times10^{-4}$ mol.L^{-1} et $C(CN^-) = 1\times10^{-3}$ 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.

B1. Tracer sur un axe de pH un diagramme de prédominance des espèces HCN et CN^- en solution aqueuse.

B2. 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 $AgCN_{(s)}$ 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 $0 < pH_1 < 1$. En utilisant la réponse à la question **B1**, 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.

B3. Le précipité disparaît pour une valeur de pH_2 telle que $3 < pH_2 < 4$. 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.

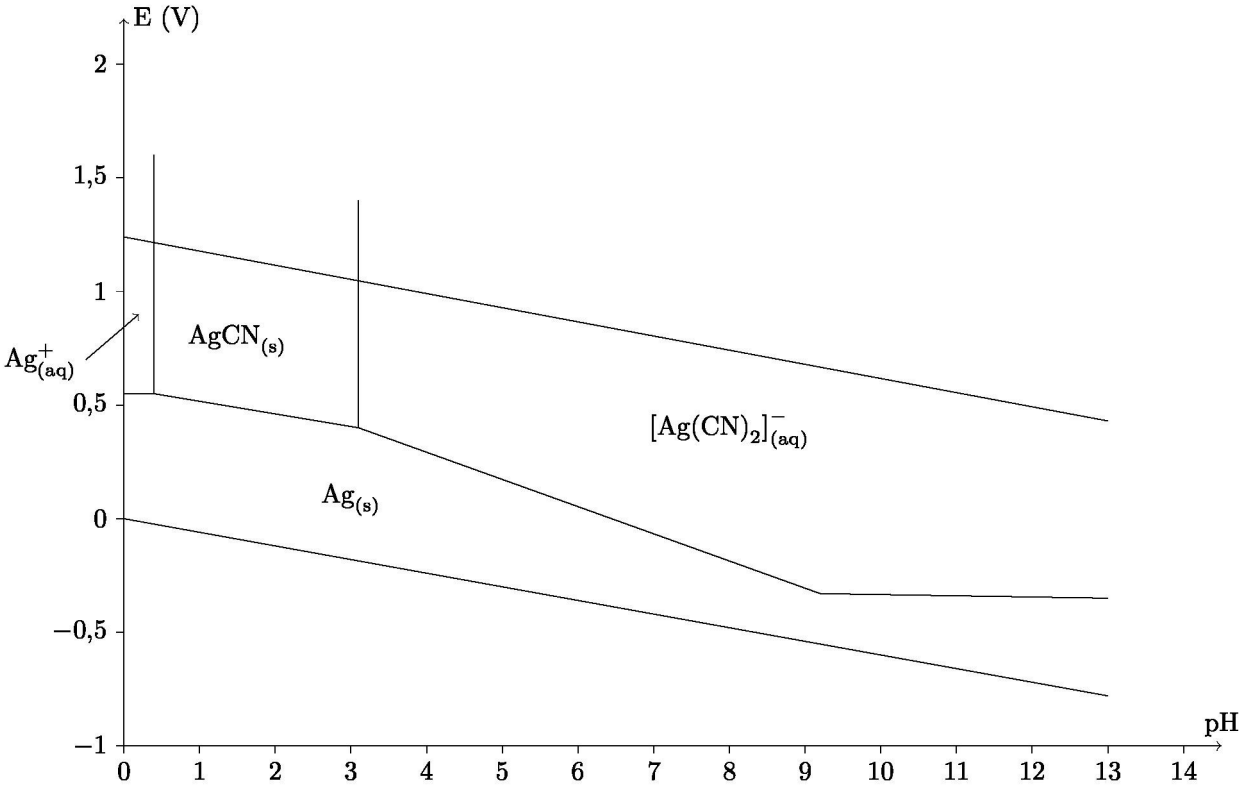

Figure 1 Diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré

B4. 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.

B5. On s'intéresse maintenant au potentiel du système Ag(I)/Ag(0). On considère les 4 domaines de pH suivants : $pH \leq pH_1$, $pH_1 \leq pH \leq pH_2$, $pH_2 \leq pH \leq pK_A$, $pK_A \leq pH$.
On considère le domaine où $pH \leq pH_1$. 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.

B6. On considère ensuite le domaine où $pH_1 \leq pH \leq pH_2$. 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.

B7. On considère le domaine où $pH_2 \leq pH \leq pK_A$. Répondre aux mêmes questions qu'au **B6**.

B8. Pour $pH > pK_A$, 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.

B9. 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 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 ?

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

Remarque :
Une électrolyse permet de réaliser une réaction redox non spontanée en imposant un courant électrique, à l'aide d'un générateur, entre deux électrodes : l'anode où à lieu une oxydation et la cathode où à lieu une réduction.

C1. Quel est le pH du bain d'argenture ?

C2. Donner les équations des réactions électroniques possibles à l'anode ? À la cathode ? On fera dans chaque cas intervenir les espèces prédominantes en solution.

C3. L'électrolyse peut être qualifiée d'électrolyse à « anode soluble ». En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse.

C4. On réalise l'argenture d'un seau à champagne de surface $S = 780\ cm^2$ avec un dépôt d'épaisseur $e = 10\ \mu m$. L'intensité I du courant d'électrolyse est de 45 A et la tension U aux bornes des électrodes est de 0,80 V. Le rendement de l'électrolyse est de 96 %.
Calculer la durée minimale de l'électrolyse ainsi que l'énergie électrique consommée.

C5. 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.

C6. 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^-.

Données :

Numéro atomique : Z(Ag) = 47 ; Z(Cl) = 17
Masse molaire : $M(Ag) = 108\ g\cdot mol^{-1}$; $M(Cl) = 35{,}5\ g\cdot mol^{-1}$
Masse volumique : $\rho(Ag) = 10{,}5.10^3\ kg.m^{-3}$
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$
Charge élémentaire : $e = 1{,}6.10^{-19}\ C$

alun de fer (III) ammocial : $FeNH_4(SO_4)_2\ 12\ H_2O$
masse molaire $M = 482{,}2\ g\cdot mol^{-1}$
solubilité dans l'eau $1240\ g.L^{-1}$

Produits de solubilités des solides ou gaz à 25°C

$AgCl_{(s)}$	$K_{S1} = 10^{-9,8}$
$AgSCN_{(s)}$	$K_{S2} = 10^{-12,0}$
$Fe(OH)_{3(s)}$	$K_{S3} = 10^{-38,0}$
$AgCN_{(s)}$	$K_{S4} = 10^{-15,9}$
$CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$	$K_{diss} = 10^{-1,4}$

Constantes de formation globales des complexes à 25°C

$[Fe(SCN)]^{2+}$	$\log \beta = 2{,}9$
$[Ag(CN)_2]^-$	$\log \beta_2 = 21{,}1$

Produit ionique de l'eau à 25°C
$K_e = 10^{-14,0}$

pK_A des couples acide-base à 25°C

HCN/CN^-	$pK_A = 9{,}3$
$CO_{2(aq)}/HCO_3^-$	$pK_{A1} = 6{,}4$
HCO_3^-/CO_3^{2-}	$pK_{A2} = 10{,}3$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à 25°C

$Ag^+/Ag_{(s)}$	$E°_1 = +0{,}80\ V$
$O_{2(g)}/H_2O$	$E°_2 = 1{,}23\ V$
$H^+/H_{2(g)}$	$E°_3 = 0{,}00\ V$

$RT/F\ \ln(10) = 0{,}06\ V$