DS n°2 – CORRECTION
SOLUTIONS AQUEUSES – THERMOCHIMIE

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

D1a.

$MoS_{2(s)} + 7/2\ O_{2(g)} = MoO_{3(s)} + 2\ SO_{2(g)}$ [1]

$\Delta_rH° = \Sigma\ \nu_i.\Delta_fH°_i$

$\Delta_rH° = 1\times(-745,1)+2\times(-296,8)-1\times(-235,1)$

$\mathbf{\Delta_rH°(298) = -1104\ kJ.mol^{-1}}$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_rH°$ est indépendant de la température.

$\mathbf{\Delta_rH°(700) = -1104\ kJ.mol^{-1}}$

D1b.

$\Delta_rH° < 0$

La réaction est exothermique.

D1c.

	$MoS_{2(s)}$	+ 7/2 $O_{2(g)}$	= $MoO_{3(s)}$	+ 2 $SO_{2(g)}$	$N_{2(g)}$
EI	n	3,5n	0	0	4×3,5n=14n
EF	n-ξ	3,5n-3,5ξ	ξ	2ξ	14n

réaction totale ξ = n

état A
réactifs à T = 700 K

état B
produits à T_F

état C
produits à T = 700 K

$\Delta H_{AB} = Q_{AB}$ (isobare)

$Q_{AB} = 0$ (transformation rapide considérée adiabatique)

$\Delta H_{AB} = 0$

$\Delta H_{AB} = \Delta H_{AC} + \Delta H_{CB}$

$\Delta H_{AC} = \xi.\Delta_rH°(700)$ (réaction isobare et isotherme)

$\Delta H_{CB} = \Sigma\ n_iC_P°_i\Delta T$

$\xi.\Delta_rH°(700) + \Sigma\ n_iC_P°_i\Delta T = 0$

$\xi.\Delta_rH°(700) + (\xi.C_P°(MoO_3) + 2\xi C_P°(SO_2) + 14\xi C_P°(N_2)\ ).\Delta T = 0$

$\Delta T = -(-1104.103) / (75,0 + 2\times39,9 + 14\times29,1) = 1964$

$T_F = 1964 + 700$

$\mathbf{T_F = 2664\ K}$

D2a.

$\mathbf{MoO_{3(s)} + H_{2(g)} = MoO_{2(s)} + H_2O_{(g)}}$ **[2]**

$\Delta_rG°_2(800) = -85600 – 26,7\times800 = -106960\ J.mol^{-1}$

$\Delta_rG°_2(800) = -\ RT.\ln K°_2(800)$

d'où $\mathbf{K°_2(800) = 9,7.10^6}$

D2b.
$\Delta_rG = \Delta_rG° + RT.\ln Q = -RT.\ln K° + RT.\ln Q = RT.\ln (Q/K°)$
$A = -\Delta_rG = RT.\ln (K°/Q)$

$Q = P(H_2O)/P(H_2)$ l'activité des solides valant 1.
Comme initialement il n'y a pas de H_2O, Q = 0.
$K°/Q = +\infty$
$\ln(K°/Q) > 0$
donc **A > 0**
D'après la condition d'évolution spontanée $A.d\xi > 0$, on a $d\xi > 0$.
Le système évolue spontanément dans le sens direct. **La réaction démarre instantanément.**

	$MoO_{3(s)}$ +	$H_{2(g)}$ =	$MoO_{2(s)}$ +	$H_2O_{(g)}$	[2]
EI	N	n_1	0	0	
EF	N-ξ	n_1-ξ	ξ	ξ	

$K°_2 = 9{,}7.10^6$, la réaction peut être considérée comme totale.
Pour consommer la totalité de MoO_3 (ξ=N), il faut introduire n_1 = N mol de H_2.

n_1 = N

D2c.
$MoO_{2(s)}$ + 2 $H_{2(g)}$ = $Mo_{(s)}$ + 2 $H_2O_{(g)}$ [3]

$\Delta_rG°_3(1000) = 105300 – 98{,}6\times1000 = 6700\ J.mol^{-1}$
$\Delta_rG°_3(1000) = - RT.\ln K°_3(1000)$

d'où **$K°_3(1000) = 0{,}45$**

D2d.
$MoO_{2(s)}$ + 2 $H_{2(g)}$ = $Mo_{(s)}$ + 2 $H_2O_{(g)}$ [3]
$Q = P(H_2O)^2/P(H_2)^2$ l'activité des solides valant 1.
Initialement, H_2O est présent (issu de [2]) et H_2 est présent en infime quantité d'où $Q = +\infty$
$K°/Q = 0^+$
$\ln(K°/Q) < 0$
donc **A < 0**
D'après la condition d'évolution spontanée $A.d\xi > 0$, on a $d\xi < 0$.
Le système évolue spontanément dans le sens indirect. **La réaction ne démarre donc pas instantanément.**

À l'issu de [2], $n(MoO_2) = N$ et $n(H_2O) = N$.

	$MoO_{2(s)}$ +	2 $H_{2(g)}$ =	$Mo_{(s)}$ +	2 $H_2O_{(g)}$	[3]
EI	N	n_2	0	N	

$Q = P(H_2O)^2/P(H_2)^2$ l'activité des solides valant 1.
$P(H_2O) = N/(n_2+N) . P$ et $P(H_2) = n_2/(n_2+N) . P$
$Q = (N/n_2)^2$

$A = RT.\ln(K°_3/Q)$
Pour que la réaction démarre, il faut $A > 0$, soit $K°_3/Q > 1$.
$K°_3 > Q = (N/n_2)^2$

$$n_2 > \frac{N}{\sqrt{K°_3}}$$

Pour assurer le démarrage, il faut $n_2 > 1{,}5.N$.

D2e.

	$MoO_{2(s)}$	+ $2\ H_{2(g)}$	= $Mo_{(s)}$	+ $2\ H_2O_{(g)}$	[3]
EI	N	n_3	0	N	
EF	N-ξ	n_3-2ξ	ξ	N+2ξ	

$K°_3 = 0{,}45$ donc cette réaction ne peut pas être considérée comme totale.
On souhaite consommer MoO_2, soit $N-\xi=0$, $\xi = N$
$K°_3 = P(H_2O)^2/P(H_2)^2$
avec $P(H_2O) = n(H_2O)/n_{gaz}\ .\ P$ et $P(H_2) = n(H_2)/n_{gaz}\ .P$
on obtient $K°_3 = (n(H_2O)/n(H_2))^2$
$K°_3 = (3N/(n_3-2N))^2$

$$n_3 = 2N + 3\frac{N}{\sqrt{K°_3}} = N.\left(2 + \frac{3}{\sqrt{K°_3}}\right)$$

Pour réduire la totalité de MoO_2, il faut ajouter $n_3 = 6{,}5.N$.

D2f.
$n(H_2) = n_1 + n_3 = 7{,}5.N$
$N = n(MoO_3) = m(MoO_3)/M(MoO_3) = 3.10^6 / (95{,}9+3\times16) = 20{,}8.10^3$ mol
$n(H_2) = 156.10^3$ mol

D2g.
La phase gazeuse produite contient l'excédent de H_2 et H_2O.
Il faut donc se débarrasser de $H_2O_{(g)}$ en asséchant la phase gazeuse avant de la réinjecter dans la réacteur.
En effet, la présence initiale de H_2O va rendre l'étape [2] thermodynamique plus défavorable et augmenter n_3.

Correction Problème n°2 : Métallurgie du vanadium

1.
L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que **$\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ sont indépendants de la température** sur un intervalle de température où n'intervient aucun changement d'état.

2.

$$2\ V_{(s)} + 5/2\ O_{2(g)} = V_2O_{5(s)}$$

[1] : $\mathbf{4/5\ V_{(s)} + O_{2(g)} = 2/5\ V_2O_{5(s)}}$

3.
$\Delta_r H°_1 = 2/5 \times -1551 - 4/5 \times 0 - 1 \times 0$
$\Delta_r H°_1 = -620\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r S°_1 = 2/5 \times 131 - 4/5 \times 28{,}9 - 1 \times 205{,}2$
$\Delta_r S°_1 = -175{,}9\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_r G°_1 = \Delta_r H°_1 - T.\Delta_r S°_1$
$\Delta_r G°_1 = -620 + 0{,}176.T\ (kJ.mol^{-1})$

4.
v = X – Y avec X nombre de paramètres intensifs et Y nombre de relations entre ces paramètres
X = 5 x(V,s) ; x(V_2O_5,s) ; x(O_2,g) ; T ; P
Y = 4 3 phases x(V,s) = 1 ; x(V_2O_5,s) = 1 ; x(O_2,g) = 1
1 équilibre donc 1 relation de Guldberg et Waage
v = 1
L'utilisateur ne peut contrôler qu'un seul paramètre intensif.

Si on travaille à pression atmosphérique, l'utilisateur n'a pas le choix de la température pour que le système soit à l'équilibre.

5.
<u>Influence de T</u>
$\Delta_r H°_1 < 0$, la réaction est exothermique.
Loi de Van t'Hoff : $d(\ln K°)/dT = \Delta_r H°_1 /(RT^2)$
si T augmente, dT > 0 et donc d(lnK°) < 0 (car $\Delta_r H°_1 < 0$), d'où ln K° diminue, soit K° diminue.
K° diminue quand T augmente.

On souhaite former du vanadium donc favoriser [1] dans le sens indirect.
Il faut donc diminuer K°, c'est à dire augmenter la température.

La production de vanadium est favorisée à haute température.

<u>Influence de P</u>
$K° = P°/P(O_2)_{eq}$
$Q = P°/P(O_2)$
Partant d'un état d'équilibre, si on diminue $P(O_2)$ alors Q augmente.
Q > K° donc le système évolue dans le sens indirect de formation du vanadium.

La production de vanadium est favorisée à basse pression.

6.
On fixe T et V.
$Q = P°/P(O_2) = (P°V)/(n(O_2)RT)$
L'ajout de diazote gazeux ne modifie pas Q.

Le diazote n'a aucune influence.
Il est donc possible de travailler avec le dioxygène de l'air.

7.
$\Delta_rG°_1 = -620 + 0,176.T$ (kJ.mol^{-1})
à 298 K, $\Delta_rG°_1 = -568$ kJ.mol^{-1}
$\Delta_rG°_1 = -RT.\ln K°$
$K° = 4.10^{99}$

$K° = P°/P(O_2)_{eq}$
$P(O_2)_{eq} = 2,5.10^{-100}$ bar

L'air ambiante est modélisé par T = 298 K et $P(O_2) = 0,2$ bar ($P(N_2) = 0,8$ bar).
$A = RT.\ln (K°/Q)$ avec $Q = P°/P(O_2)$ et $K° = P°/P(O_2)_{eq}$
$A = RT.\ln (P(O_2)/P(O_2)_{eq})$
$A = 8,31 \times 298 \ln (0,2 / 2,5.10^{-100}) > 0$

D'après la condition d'évolution spontanée $A.d\xi > 0$, si $A > 0$ alors $d\xi > 0$, le système évolue spontanément dans le sens direct (de formation de $V_2O_{5(s)}$).

À l'air ambiant, le vanadium se trouve sous forme d'oxyde de vanadium solide $V_2O_{5(s)}$.

8.
$A = A° - RT.\ln Q$
$A° = -\Delta_rG°_1 = -\Delta_rH°_1 + T.\Delta_rS°_1$
$A = -\Delta_rH°_1 + T.\Delta_rS°_1 – RT.\ln Q$

On veut former du vanadium donc on souhaite que le système évolue dans le sens indirect : $A < 0$.
$-\Delta_rH°_1 + T.\Delta_rS°_1 – RT.\ln Q < 0$
$T.\Delta_rS°_1 – RT.\ln Q < \Delta_rH°_1$
$T > \Delta_rH°_1 / (\Delta_rS°_1 – R.\ln Q)$ le sens de l'inégalité change car le dénominateur est négatif
$T > 620.10^3 / (-176 – 8,31. \ln (1/0,2))$
$T > 3270$ K
Il faudrait donc porter $V_2O_{5(s)}$ à plus de 3270 K.

Il est donc impossible de former $V_{(s)}$ par simple chauffage de $V_2O_{5(s)}$ pour T < 963 K.

9.
Pour 963 < T < 2163 K, le vandium est solide et l'oxyde de vanadium liquide.
[1'] : $4/5\ V_{(s)} + O_{2(g)} = 2/5\ V_2O_{5(\ell)}$

10.

$$4/5\ V_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta_r H°_1'} 2/5\ V_2O_{5(\ell)}$$

$$4/5\ V_{(s)} \xrightarrow{\Delta_r H°_1} 2/5\ V_2O_{5(s)} \xrightarrow{2/5\ \Delta_{fus}H°} 2/5\ V_2O_{5(\ell)}$$

$\Delta_r H°_1' = \Delta_r H°_1 + 2/5.\Delta_{fus}H°$
$\Delta_r H°_1' = -620 + 2/5 \times 64,5$
$\mathbf{\Delta_r H°_1' = -594\ kJ.mol^{-1}}$

De même :
$\Delta_r S°_1' = \Delta_r S°_1 + 2/5.\Delta_{fus}S°$
$\Delta_r S°_1' = -175,9 + 2/5 \times 67,0$
$\mathbf{\Delta_r S°_1' = -149\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$

11.
$\Delta_r G°_1' = \Delta_r H°_1' - T.\Delta_r S°_1'$
$\mathbf{\Delta_r G°_1' = -594 + 0,149.T}$ **(en kJ.mol^{-1})**

12.
On reprend le même raisonnement qu'en 8..
Il faut $T > \Delta_r H°_1' / (\Delta_r S°_1' - R.\ln Q)$.
$T > -594.103 / (-149 - 8,31 \times \ln (1/0,2))$
$T > 3658$ K
Il faudrait donc porter $V_2O_{5(\ell)}$ à plus de 3658 K.

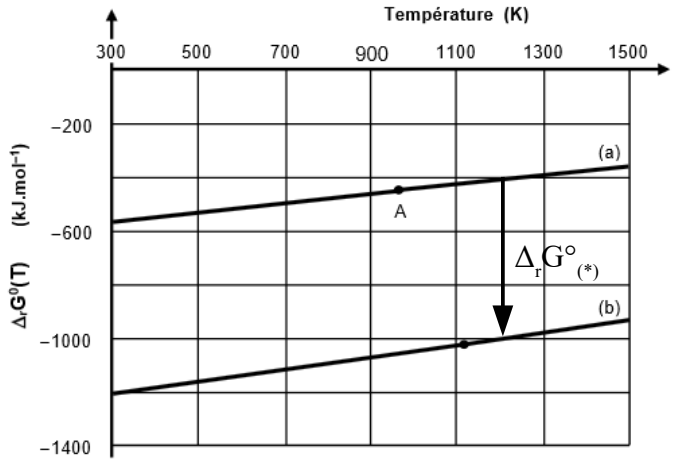
Il est donc impossible de former $V_{(s)}$ par simple chauffage de $V_2O_{5(\ell)}$ pour 963 < T < 2163 K.

13.
(*) $2/5\ V_2O_5 + 2\ Ca = 4/5\ V + 2\ CaO$

[a] : $4/5\ V + O_2 = 2/5\ V_2O_5$
[b] : $2\ Ca + O_2 = 2\ CaO$

(*) = [b] – [a]
$\mathbf{\Delta_r G°_{(*)} = \Delta_r G°_{[b]} - \Delta_r G°_{[a]}}$

À T donnée, on lit $\Delta_r G°_{(*)}$ comme l'écart entre les ordonnées des courbes [b] et [a].



14.
Par lecture graphique, on a $\Delta_r G°_{(*)}$ de l'ordre de -600 kJ.mol^{-1} entre 300 et 1500 K.
$K° = \exp(-\Delta_r G°_{(*)}/RT)$
ce qui donne K° compris entre exp(240) et exp(48), K° >> 1.

La transformation (*) est thermodynamiquement très favorable.

15.
À 300 K, toutes les espèces sont solides et les solides sont non miscibles, donc leurs activités valent 1.
Q = 1.

$K°(300) = \exp(240) > 1$
$A = RT.\ln (K°/Q) > 0$
D'après la condition d'évolution spontanée, $A.d\xi > 0$, le système évolue dans le sens direct.

(*) évolue spontanément dans le sens direct de formation du vanadium.

16.
À 300 K, le réaction (*) est très largement favorable (K° = exp(240)), à 1223 K, elle le reste encore largement ($K° = \exp(48) = 7.10^{20}$).
L'intérêt pour l'industriel de travailler à haute température (ce qui présente un coût) est d'améliorer la cinétique de la réaction (la vitesse de réaction devant être bien plus élevée à 1223 K qu'à 300 K).

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

A1.
On étudie l'équilibre de fusion : $H_2O_{(s)} = H_2O_{(\ell)}$.

$d\Delta_{fus}H°/dT = C°_{P,m}(H_2O_{(\ell)}) - C°_{P,m}(H_2O_{(s)}) = (75,30 - 36,18) = 39,12$
$\mathbf{d\Delta_{fus}H° = 39,12.dT}$

Par intégration entre T = 273,15 K et T, on obtient :
$\Delta_{fus}H°(T) - \Delta_{fus}H°(273,15) = 39,12.(T - 273,15)$
$\Delta_{fus}H°(T) = 5,994.10^3 + 39,12.(T - 273,15)$
$\mathbf{\Delta_{fus}H°(T) = -4692 + 39,12.T}$ **(en J.mol^{-1})**

A2.1.
On utilise l'expression générale du potentiel chimique :
$\mu = \mu° + RT.\ln(a)$

L'eau solide est seule dans sa phase donc $a(H_2O_{(s)}) = 1$
$\mathbf{\mu(H_2O_{(s)},T,P) = \mu°(H_2O_{(s)},T)}$

L'eau liquide est en mélange avec le glycol, la solution est supposée idéale donc $a(H_2O_{(\ell)}) = x_2$.
$\mathbf{\mu(H_2O_{(\ell)},T,P) = \mu°(H_2O_{(\ell)},T) + RT.\ln(x_2)}$

A2.2.
à l'équilibre de la réaction : $H_2O_{(s)} = H_2O_{(\ell)}$
on a $\mathbf{\mu(H_2O_{(s)},T,P) = \mu(H_2O_{(\ell)},T,P)}$

soit : $\mu°(H_2O_{(s)},T) = \mu°(H_2O_{(\ell)},T) + RT.\ln(x_2)$
$\mu°(H_2O_{(\ell)},T) - \mu°(H_2O_{(s)},T) = - RT.\ln(x_2)$

or $\mathbf{\Delta_rG° = \Sigma\nu_i.\mu°_i = \mu°(H_2O_{(\ell)},T) - \mu°(H_2O_{(s)},T)}$ ici $\Delta_rG°$ est noté $\Delta_{fus}G°(H_2O,T)$

soit $\Delta_{fus}G°(H_2O,T) = - RT.\ln(x_2)$

on a bien $\mathbf{\Delta_{fus}G°(H_2O,T)/T = - R.\ln(x_2)}$

A2.3.
La relation de Gibbs-Helmholtz : $\dfrac{\partial\left(\dfrac{G}{T}\right)}{\partial T} = -\dfrac{H}{T^2}$

devient pour les grandeurs standard de réaction : $\dfrac{d\left(\dfrac{\Delta_r G°}{T}\right)}{dT} = -\dfrac{\Delta_r H°}{T^2}$

appliquée à la réaction de fusion de l'eau et grâce au résultat du **A2.2.** :
$$\frac{d\left(-R.\ln\left(x_2\right)\right)}{dT} = -\frac{\Delta_{fus}H°\left(H_2O,T\right)}{T^2}$$
on a $\mathbf{\dfrac{\Delta_{fus}H°\left(H_2O,T\right)}{T^2} = R\dfrac{d\ln x_2}{dT}}$

A2.3.
d'après **A1.** $\Delta_{fus}H°(T) = -4692 + 39,12.T$
soit $(-4692/T^2 + 39,12/T).dT = R.d\ln(x_2)$

en intégrant entre (état eau liquide pure : $T_f = 273,15$ K, $x_2 = 1$) et (état eau liquide en mélange T, x_2), on obtient :
$4692.(1/T - 1/T_f) + 39,12.\ln(T/T_f) = R.\ln(x_2/1)$ avec $R = 8,314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

soit $\mathbf{\ln x_2 = 564,35.(1/T - 1/T_f) + 4,71.\ln(T/T_f)}$ qui est l'expression proposée.

A2.4.
Pour $T_f = -27,0°C = 246,15$ K, on obtient grâce à la formule précédente :
$x_2 = 0,77$ (fraction en eau)

La fraction molaire en glycol vaut $x_1 = 0,23$.

B1.
couple $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}
$\mathbf{Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O}$ **(1)**

couple Fe^{3+} / Fe^{2+}
$\mathbf{Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}}$ **(2)**

couple CO_2 / $C_2H_6O_2$
$\mathbf{2\ CO_2 + 10\ H^+ + 10\ e^- = C_2H_6O_2 + 2\ H_2O}$ **(3)**

B2.
étape 1 : oxydation du glycol ($C_2H_6O_2$) par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$
5 × (1) – 3 × (3) donne après simplifications :
bilan : $\mathbf{3\ C_2H_6O_2 + 5\ Cr_2O_7^{2-} + 40\ H^+ = 6\ CO_2 + 10\ Cr^{3+} + 29\ H_2O}$

étape 2 : réduction de l'excès de dichromate par les ions Fe^{2+}
(1) – 6 × (2) donne après simplifications :
bilan : $\mathbf{Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O}$

B3.
On réalise un dosage en retour :
$n(Cr_2O_7^{2-})_{introduit} = n(Cr_2O_7^{2-})_{consommé} + n(Cr_2O_7^{2-})_{restant}$

à l'équivalence du dosage (2) :
$n(Fe^{2+})/6 = n(Cr_2O_7^{2-})_{restant}/1$

et grâce à la 1ère étape :
$n(gly)/3 = n(Cr_2O_7^{2-})_{consommé}/5$

soit $\mathbf{n(Cr_2O_7^{2-}) = 5.n(gly)/3 + n(Fe^{2+})/6}$

B4.
$n(Cr_2O_7^{2-}) = c_1.V_1 = 0,1 \times 10.10^{-3} = 1,00.10^{-3}$ mol
$n(Fe^{2+}) = c_2.V_{éq} = 0,25 \times 9,3.10^{-3} = 2,33.10^{-3}$ mol
soit n(gly) = $3,68.10^{-4}$ mol
C'est la quantité de glycol dans V_3 = 10,0 mL de S soit c_3 = n(gly)/V_3
$c_3 = 3,68.10^{-2}$ mol·L^{-1}

La solution commercial est 200 fois plus concentrée, C = 200.c_3.
C = 7,35 mol·L^{-1}

B5.
1 L de la solution d'antigel pèse m = 1060 g (grâce à ρ = 1,06 g·cm^{-3})
1 L contient 7,35 mol de glycol soit m(glycol) = n(glycol).M(glycol) = 7,35 × 62,1 = 456,4 g
on en déduit m(eau) = m – m(glycol) = 1060 – 456,4 = 603,6 g
soit n(eau) = m(eau)/M(eau) = 603,6 / 18 = 33,53 mol

x_1 = n(glycol)/(n(glycol+n(eau)) = 7,35/(7,35+33,53)
x_1 = 0,18

Dans le cas du modèle des solutions (eau/glycol) idéales, on calcule x_1 = 0,23.
Par dosage, on obtient x_1 = 0,18.
L'écart relatif (0,23-0,18)/0,18 = 0,28) est de 28 % ce qui est assez important.

Le calcul théorique basé sur **un mélange eau/glycol idéal est incorrect**.

a($H_2O_{(\ell)}$) n'est pas assimilable à x_2. Il existe des modèles plus complexes pour les solutions non idéales (hors programme CPGE).

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

A1.
Etant donné que l'on réalise le dosage sur une prise d'essai de V_0 = 50 mL d'une solution préalablement préparée, tous les volumes prélevés pour réaliser cette solution doivent l'être avec précision.

La dissolution de la poudre de lait dans **V_S = 100 mL** d'eau tiède devra être réalisée dans une **fiole jaugée de 100 mL**. Les volumes **V_1 = 50 mL** et **V_2 = 10 mL** devront être prelevés à l'aide de **pipettes jaugées de 50 et 10 mL**. La solution aura donc un volume précis de 160 mL.

La prise d'essai de **V_0 = 50 mL** des 160 mL de la solution précédente devra être prélevée à l'aide d'une **pipette jaugée de 50 mL**.

Le volume d'indicateur (1 mL) n'a pas à être précis.

A2.
1ère étape : formation du précipité de AgCl
$\mathbf{Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)}}$

2ème étape : dosage de l'excès de Ag^+
$\mathbf{Ag^+ + SCN^- = AgSCN_{(s)}}$

3ème : repérage de l'équivalence
$\mathbf{Fe^{3+} + SCN_- = Fe(SCN)^{2+}}$

A3.
On remarque la possibilité de former un **hydroxyde de fer $Fe(OH)_{3(s)}$** qui pourrait gêner le principe de dosage **en faussant le repérage de l'équivalence** réalisé par la solution d'alun ferrique.

Calcul du pH d'apparition de $Fe(OH)_3$
$Fe(OH)_{3(s)} = Fe^{3+} + 3\ OH^-$
$\mathbf{K_{S3} = [Fe^{3+}].[OH^-]^3}$

1 mL de solution saturé d'alun ferrique ammocial
dans 1 mL, m = 1,24 g (solubilité 1240 $g.L^{-1}$) de solide soit n = $2,6.10^{-3}$ mol (M = 482,2 $g\cdot mol^{-1}$)
soit $[Fe^{3+}]_{indicateur} = 2,6.10^{-3}/1,10^{-3} = 2,6\ mol\cdot L^{-1}$
1 mL sont introduits dans 50 mL de prise d'essai soit une dilution par 50
$\mathbf{[Fe^{3+}] = 5,2.10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}}$

avec $K_{S3} = 10^{-38,0}$ et $[Fe^{3+}] = 5,2.10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$
on obtient une précipitation pour $[OH^-] = (10^{-38,0}/5,2.10^{-2})^{1/3} = 5,8.10^{-13}\ mol\cdot L^{-1}$
pOH = 12,2
soit pH = 1,8

Il faut un pH inférieur à 1,8 pour éviter la formation de $Fe(OH)_{3(s)}$ donc un milieu fortement acide.

A4.
La teinte est due à la réaction :
$Fe^{3+} + SCN^- = Fe(SCN)^{2+}$
visible quand $[Fe(SCN)^{2+}] = 5{,}0.10^{-6}$ mol·L^{-1}
On se place désormais à l'apparition de la coloration « rose saumon », et on cherche à calculer la concentration résiduelle en Ag^+.

$[Fe^{3+}] + [Fe(SCN)^{2+}] = 5{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1} (par conservation de l'élément fer de l'indicateur coloré)
$[Fe^{3+}] = 5{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}

$\beta = [Fe(SCN)^{2+}]/([Fe^{3+}].[SCN^-])$
soit $[SCN^-] = [Fe(SCN)^{2+}]/(\beta.[Fe^{3+}])$
$[SCN^-] = (5{,}0.10^{-6}) / (10^{+2,9} \times 5{,}0.10^{-2})$
$[SCN^-] = 1{,}3.10^{-7}$ mol·L^{-1}

$AgSCN_{(s)} = Ag^+ + SCN^-$
$K_{S2} = [Ag^+].[SCN^-]$
$[Ag^+] = K_{S2}/[SCN^-] = 10^{-12} / 1{,}3.10^{-7}$
$[Ag^+] = 7{,}9.10^{-6}$ mol·L^{-1}

On en déduit qu'à l'apparition de la coloration, il ne reste quasiment plus d'ions Ag^+ en solution par rapport à la concentration apporté de l'ordre de 10^{-2}-10^{-3} mol.L^{-1}. **La technique permet donc de calculer précisemment la quantité d'ions Ag^+ qui n'a pas réagi avec les ions Cl^-.**

A5.
Prise d'essai $V_0 = 50$ mL
à l'équivalence de la réaction de dosage $Ag^+ + SCN^- = AgSCN_{(s)}$
$n(Ag^+)_{dosé}/1 = n(SCN^-)/1$
$n(Ag^+)_{dosé} = C(SCN^-).V_{eq} = 2{,}50.10^{-2} \times 20.10^{-3}$
$n(Ag^+)_{dosé} = 5{,}00.10^{-4}$ mol

Dans la solution initiale de volume $V = V_S + V_1 + V_2 = 100+50+10 = 160$ mL
$n(Ag^+)_{restant} = n(Ag^+)_{dosé} \times 160 / 50$
$n(Ag^+)_{restant} = 1{,}60.10^{-3}$ mol

or $n(Ag^+)_{introduit} = C(Ag^+).V_1 = 5{,}00.10^{-2} \times 50.10^{-3}$
$n(Ag^+)_{introduit} = 2{,}50.10^{-3}$ mol

Dosage en retour de Ag^+ : $n(Ag^+)_{introduit} = n(Ag^+)_{consommé} + n(Ag^+)_{restant}$
$n(Ag^+)_{consommé} = n(Ag^+)_{introduit} – n(Ag^+)_{restant} = 2{,}50.10^{-3} – 1{,}60.10^{-3}$
$n(Ag^+)_{consommé} = 0{,}90.10^{-3}$ mol

Ag^+ est consommé par : $Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)}$
soit $n(Cl^-) = n(Ag^+)_{consommé}$
$n(Cl^-) = 0{,}90.10^{-3}$ mol

Il y a donc $0{,}90.10^{-3}$ mol de Cl^- dans 6,33 g de lait, soit $0{,}90.10^{-3} \times 100/6{,}33 = 0{,}0142$ mol de Cl^- dans 100 g de lait.
Ce qui correspond à $m(Cl^-) = 0{,}0142 \times 35{,}5 = 0{,}505$ g

Il y a 505 mg d'ions Cl^- dans 100 g de lait ce qui est en parfait accord avec l'étiquette.

B1.
couple HCN/CN^-
$pH = pK_a + \log([CN^-]/HCN)$

soit le diagramme de prédominance :

B2.
pour pH compris entre 0 et 1, **HCN prédomine**.
La réaction de précipitation s'écrit :
$\mathbf{Ag^+ + HCN = AgCN_{(s)} + H^+}$ **K** **(1)**

$AgCN_{(s)} = Ag^+ + CN^-$ K_{S4} (2)
$HCN = H^+ + CN^-$ K_A (3)

(1) = (3) – (2)
soit $\mathbf{K = K_A/K_{S4}}$
$K = 10^{-9,3} / 10^{-15,9}$
$\mathbf{K = 10^{+6,6}}$

à l'apparition du précipité, $K = [H^+]/([Ag^+].[HCN])$
avec $[Ag^+]= C(Ag^+) = 10^{-4}$ mol·L^{-1} et $[HCN] = C(CN^-) = 10^{-3}$ mol·L^{-1}
$[H^+] = 10^{-0,4}$ mol·L^{-1}

pH_1 = 0,4 (en accord avec la figure 1).

B3.
Pour pH compris entre 3 et 4, **Ag(I) se trouve sous forme de $Ag(CN)_2^-$ en solution et HCN prédomine.**

La réaction de dissolution du précipité s'écrit :
$\mathbf{AgCN_{(s)} + HCN = Ag(CN)_2^- + H^+}$ **K** **(1)**

$AgCN_{(s)} = Ag^+ + CN^-$ K_{S4} (2)
$HCN = H^+ + CN^-$ K_A (3)
$Ag^+ + 2\,CN^- = Ag(CN)_2^-$ β_2 (4)

(1) = (2) + (3) + (4)
$K = K_{S4}.K_A.\beta_2$
$K = 10^{-15,9} \times 10^{-9,3} \times 10^{+21,1}$
$\mathbf{K = 10^{-4,1}}$

B4.
à la limite de disparition de $AgCN_{(s)}$, la conservation de la matière de CN en solution s'écrit :
$C(CN^-) = [HCN] + [CN^-] + 2\times[Ag(CN)_2^-]$
facteur 2 ! car 2 ligand CN^- par molécule
pour un pH compris entre 3 et 4, CN^- est négligeable.

$C(CN^-) = [HCN] + 2\times[Ag(CN)_2^-]$
De la même manière pour l'argent à la limite de précipitation de $AgCN_{(s)}$, la conservation de la matière en Ag dans la solution s'écrit :
$C(Ag^+) = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-]$
pour un pH compris entre 3 et 4, Ag^+ est négligeable.
$C(Ag^+) = [Ag(CN)_2^-]$

$K = [Ag(CN)_2^-].[H^+]/[HCN]$
avec $[Ag(CN)_2^-] = C(Ag^+)$
et $[HCN] = C(CN^-) - 2\times[Ag(CN)_2^-] = C(CN^-) - 2.C(Ag^+)$

$[H^+] = K.[HCN]/[Ag(CN)2-]$
$[H^+] = K.(C(CN^-) - 2.C(Ag^+))/C(Ag^+)$

$$\mathbf{pH_2 = -\log\left(\frac{K.\left(C\left(CN^-\right)-2C\left(Ag^+\right)\right)}{C\left(Ag^+\right)}\right)}$$

pH_2 = 3,2 (en accord avec la figure 1).

B5.
pour $pH < pH_1 = 0,4$: Ag^+ prédomine
couple $Ag^+ / Ag_{(s)}$
$Ag^+ + e^- = Ag_{(s)}$

La loi de Nernst donne :
$E = E°(Ag^+/Ag) + 0,06.\log([Ag^+])$

$[Ag^+] = C(Ag^+) = 10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$

E = 0,56 V (en accord avec la figure 1).

B6.
pour $0,4 < pH < 3,2$: HCN prédomine et AgCN présent
couple $AgCN_{(s)} / Ag_{(s)}$
$AgCN_{(s)} + H^+ + e^- = Ag_{(s)} + HCN$

La loi de Nernst donne :
$E = E°(AgCN/Ag) + 0,06.\log([H^+]/[HCN])$
avec $[HCN] = C(CN^-)$

$E = E°(AgCN/Ag) – 0,06.\log(C(CN^-)) – 0,06.pH$
E est une fonction affine du pH (de la forme E = A + B.pH), avec une **pente de -0,06 V/unité de pH.**

B7.
pour 3,2 < pH < 9,3 : HCN et $Ag(CN)_2^-$ prédominent
couple $Ag(CN)_2^-$ / $Ag_{(s)}$
$\mathbf{Ag(CN)_2^- + 2\ H^+ + e^- = Ag_{(s)} + 2\ HCN}$

La loi de Nernst donne :
$E = E°(Ag(CN)_2^-/Ag) + 0{,}06.\log([H^+]^2.[Ag(CN)_2^-]/[HCN]^2)$
avec $C(CN^-) = [HCN] + 2 \times [Ag(CN)_2^-]$
et $C(Ag^+) = [Ag(CN)_2^-]$
$E = E°(Ag(CN)_2^-/Ag) + 0{,}06.\log(C(Ag^+)) – 0{,}12.\log(C(CN^-)-2\times C(Ag^+)) – 0{,}12.pH$
E est une fonction affine du pH (de la forme E = A + B.pH), avec une **pente de -0,12 V/unité de pH.**

B8.
pour pH > 9,3 : CN^- et $Ag(CN)_2^-$ prédominent
couple $Ag(CN)_2^-$ / $Ag_{(s)}$
$\mathbf{Ag(CN)_2^- + e^- = Ag_{(s)} + 2\ CN^-}$

La loi de Nernst donne :
$E = E°(Ag(CN)_2^-/Ag) + 0{,}06.\log([Ag(CN)_2^-]/[CN^-]^2)$
avec $C(CN^-) = [CN^-] + 2 \times [Ag(CN)_2^-]$
et $C(Ag^+) = [Ag(CN)_2^-]$

Elle est indépendant de $[H^+]$.

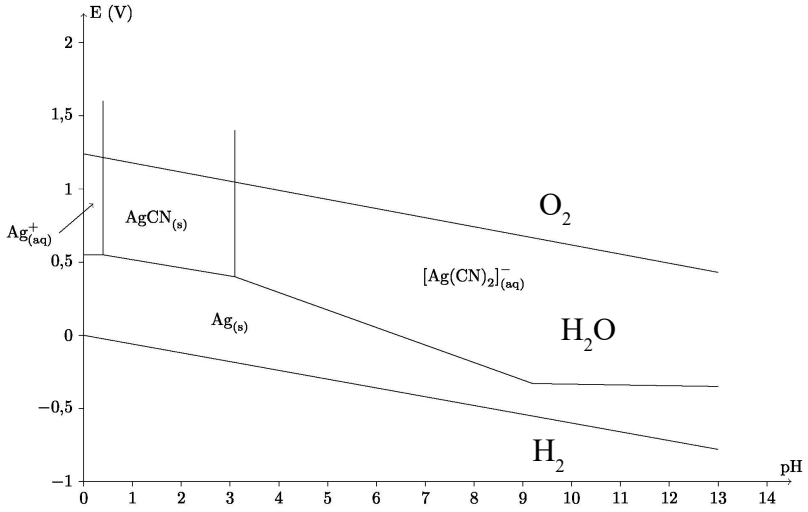
La valeur est donc nulle, ce qui est cohérent avec l'horizontale sur la figure 1.

B9.
pour pH > 9,3, on considère le couple $Ag(CN)_2^-$ / Ag :
$Ag(CN)_2^- + e^- = Ag_{(s)} + 2\ CN^-$

$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O$

soit le bilan :
$4\ Ag_{(s)} + 8\ CN^- + O_2 + 4\ H^+ = 4\ Ag(CN)_2^- + 2\ H_2O$

en milieu basique on élimine les 4 H^+ par ajout de 4 OH^-
après simplification, on obtient :
$\mathbf{4\ Ag_{(s)} + 8\ CN^- + O_2 + 2\ H_2O = 4\ Ag(CN)_2^- + 4\ OH^-}$



On remarque sur la figure 1 que O_2 et $Ag_{(s)}$ ont des domaines disjoints. Ils ne peuvent coexister et réagissent entre eux de manière totale.

C1.

Le bain est constitué de $Ag(CN)_2^-$ et CN^-. C'est CN^- base faible qui impose le pH via l'équilibre :

mol·L^{-1}	CN^- + H_2O =	HCN +	OH^-
EI	1,4	0	0
EF	1,4-x	x	x

$\log K = pK_a(HCN/CN^-) - pK_a(H_2O/OH^-) = 9,3 - 14 = -4,7$

$K = x^2/(1,4-x)$

La résolution donne $x = 5,3.10^{-3}$

$[OH^-] = 5,3.10^{-3}$ mol·L^{-1} soit pOH = 2,3

pH = 11,7

C2.

à pH = 11,7, CN^- et $Ag(CN)_2^-$ prédominent en solution

à l'anode (plaque d'argent), il peut se produit une **oxydation** :

de l'argent selon : $\mathbf{Ag_{(s)} + 2\ CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + e^-}$

du solvant selon : $2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$

en milieu basique $\mathbf{4\ OH^- \rightarrow O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^-}$

à la cathode (pièce à argenter), il peut se produire une **réduction** :

du complexe selon : $\mathbf{Ag(CN)_2^- + e^- \rightarrow Ag_{(s)} + 2\ CN^-}$

du solvant selon : $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$

en milieu basique $\mathbf{2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2 + 2\ OH^-}$

C3.
L'anode est qualifiée de soluble c'est à dire que l'anode en argent s'oxyde.
Sur la cathode, il y a le dépôt d'argent.

Il se produit :
$Ag_{(s)anode} + Ag(CN)_2^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + Ag_{(s)pièce}$
soit : $Ag_{(s)anode} \rightarrow Ag_{(s)pièce}$

C4.
Calcul de la masse d'argent à déposer :
$m(Ag) = S.e.\rho(Ag) = 780.10^{-4} \times 10.10^{-6} \times 10,5.10^3$
$m(Ag) = 8,19.10^{-3}$ kg = 8,19 g

Calcul de la quantité de matière d'argent :
$n(Ag) = m(Ag)/M(Ag) = 8,19 / 108 = 7,58.10^{-2}$ mol

Calcul de la quantité d'électrons :
$n(Ag) = n(e^-)$ d'après la demi-équation redox
$n(e^-) = 7,58.10^{-2}$ mol
mais le rendement de l'éelctrolyse est de 96 %, donc $n(e^-)$réel $= n(e^-)/0,96 = 7,90.10^{-2}$ mol
(Seul 96 % des e^- produits par le générateur provoque la réaction voulue, les autres réalisent les réactions redox parasites avec le solvant).

Calcul du temps d'électrolyse :
$Q = I.t = n(e^-)_{réel}.e.N_A$
$t = n(e^-)_{réel}.e.N_A/I = 7,90.10^{-2} \times 1,6.10^{-19} \times 6,02.10^{23} / 45$
t = 169 s

Energie électrique consommée :
$E = P.t = U.I.t$
$E = 0,80 \times 45 \times 169$
E = 6084 J = 6,1 kJ

C5.

$2\ CN^- + CO_{2(g)} + H_2O = 2\ HCN + CO_3^{2-}$	**K**	(1)
$CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$	K_{diss}	(2)
$CO_{2(aq)} + H_2O = HCO_3^- + H^+$	K_{A1}	(3)
$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	K_{A2}	(4)
$HCN = H^+ + CN^-$	K_A	(5)

(1) = (2) + (3) + (4) - 2 × (5)
$K = (K_{diss}.K_{A1}.K_{A2})/K_A^2$

$K = (10^{-1,4} \times 10^{-6,4} \times 10^{-10,3}) / (10^{-9,3})^2$
$K = 10^{+0,5}$

C6.
$CNO^- + 2\ H^+ + 2\ e^- = CN^- + H_2O$
$ClO^- + 2\ H^+ + 2\ e^- = Cl^- + H_2O$
bilan : $ClO^- + CN^- = Cl^- + CNO^-$