

Devoir maison n°1 - Chimie

À rendre pour le premier jour de la rentrée 2024

Consignes

Il est demandé de porter le plus grand soin à la rédaction, c'est-à-dire :

- dans la forme : résultats **encadrés**, copies aérées ;
- dans le fond : justification des réponses, clarté de l'expression, concision des réponses.

Tout résultat non justifié ne sera pas évalué

Contact en cas de questions : d.sevrain@orange.fr

1 Étude de l'élément argent

L'argent cristallise selon une structure CFC (cubique faces centrées) de paramètre de maille $a = 407 \text{ pm}$.

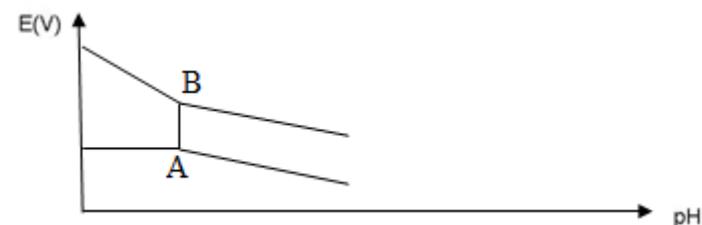
On donne $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $N_A = 6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- Q1. Dessiner la maille élémentaire.
- Q2. Combien y a-t-il d'atomes par maille ? Quelle est la coordinence ?
- Q3. Calculer la masse volumique ρ .
- Q4. Dans le modèle où les atomes sont des sphères dures, que vaut le rayon R d'un atome ?
- Q5. Définir puis calculer la compacité.
- Q6. En solution aqueuse, Ag^+ réagit avec OH^- pour former $\text{AgOH}_{(s)}$. Montrer que, pour une solution très concentrée en sels d'argent ($c > 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), la solution est neutre ou acide. On donne $pK_s(\text{AgOH}) = 7,6$.

2

Diagramme $E - pH$ de l'argent

On donne à $T = 298 \text{ K}$, l'allure du diagramme potentiel-pH de l'élément argent en se restreignant aux espèces $\text{Ag}(s)$, Ag , $\text{AgO}(s)$ et $\text{Ag}_2\text{O}(s)$. La concentration de travail en élément argent est $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



On donne $pH(A) = 7,3$; $E(A) = 0,75 \text{ V}$ et $E(B) = 1,00 \text{ V}$.

- Q1. Placer les différentes espèces sur ce diagramme.
- Q2. Calculer la valeur du produit de solubilité de l'hémioxyde d'argent Ag_2O .
- Q3. Calculer la valeur du potentiel standard du couple $\text{AgO}(s)/\text{Ag}(s)$.
- Q4. L'argent métallique est-il stable dans l'eau désaérée (i.e., dépourvue de dioxygène) ?

Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot\text{mol}^{-1}$; Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; On prendra $RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$.

3 Évolution de la soude dans le temps

Un dosage de 20 mL de l'acide phosphorique à 0.01 mol L^{-1} (H_3PO_4) est effectué par de la soude (non fraîche) étiquetée à 0.02 mol L^{-1} . Le volume équivalent du dosage complet est 22 mL.

- Q1.** Représenter la structure de Lewis de la forme la plus basique de H_3PO_4 .
- Q2.** Le dioxyde de carbone dissout dans l'eau est un diacide de pK_{A_1} 6,4 et 10,3. Expliquer pourquoi la soude doit toujours être préparée juste avant le dosage acide base ?
- Q3.**
- Rappeler les caractéristiques que doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un dosage ?
 - Faire un diagramme de prédominance des espèces issues de H_3PO_4 .
 - En imaginant l'allure de la courbe de dosage, dire quelles espèces sont dosées correctement ? Les résultats du dosage sont-ils en accord avec l'étiquetage ?
- Q4.** Divers dosages identiques sont effectués. Les résultats sont :

temps attente (h)	0	2	6	24
$V_{eq,tot}$ mL		16	18	30

Déterminer l'"âge" de la solution de soude utilisée lors du premier dosage *Indications : on pourra commencer par déterminer l'ordre de la cinétique de disparition de la soude.*

Données :

Pour l'acide phosphorique, $pK_{A_1} = 2$, $pK_{A_2} = 7$, $pK_{A_3} = 12$

4 Cinétique d'une réaction-SN2

- Q1.** Dans le cas d'une réaction $A \rightarrow B$, admettant un ordre α par rapport à A, exprimer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de la constante de réaction k et de la concentration initiale en A notée $[A]_0$ pour les ordres $\alpha = 0$, $\alpha = 1$ et $\alpha = 2$.

On étudie la cinétique à 20°C de la réaction de l'ion hydroxyde et le 1-bromo-2-méthylpropane (qui sera noté RBr dans la suite de l'énoncé) qui conduit à l'obtention du méthylpropan-1-ol (qui sera noté ROH) :



La vitesse v correspondant à ce mécanisme est définie comme la vitesse d'apparition de l'alcool ROH et suit la loi $v = k \cdot [\text{RBr}]^\alpha \cdot [\text{HO}^-]^\beta$.

- Q2.** Une première expérience a pour conditions initiales $[\text{RBr}]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure la concentrations en bromo-alcane RBr à l'instant t :

t en min	0	10	20	30	40
$\frac{10^3 \cdot [\text{RBr}] \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	10	5,0	2,5	1,2	0,6

- a) Que se passe-t-il compte tenu des concentrations initiales des réactifs ? Définir la constante de vitesse apparente k_{app} de la réaction dans le cadre de cette expérience.
- b) A l'aide des valeurs expérimentales, déterminer l'ordre de la réaction, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et la constante de vitesse apparente ?

- Q3.** Deuxième expérience :

- a) On recommence une expérience analogue à la précédente avec les concentrations initiales suivantes : $[\text{RBr}]_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure alors l'évolution suivante des concentrations :

t en min	0	10	20	30	40
$\frac{10^3 \cdot [\text{HO}^-] \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	50	28,8	16,6	9,5	5,5

Comment vérifier que l'ordre partiel β par rapport à HO^- vaut 1 ?

- b) Proposer un protocole expérimental de suivi de la cinétique de cette seconde expérience.