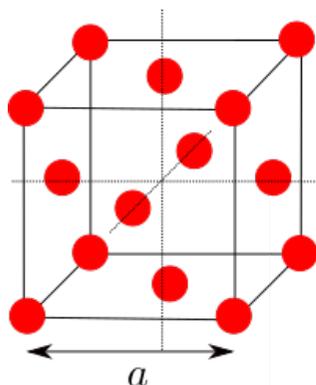


## Correction DM n°1 de chimie

### 1 Étude de l'élément argent

**Q1.** Maille élémentaire de la structure CFC :



**Q2.** Il y a 8 atomes aux sommets, chacun étant partagé entre huit mailles. De plus, il y a 6 atomes répartis au milieu de chaque face, chacun étant partagé entre deux mailles.

La maille contient donc :  $N_{\text{Ag}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  atomes d'argent.

La coordinence correspond au nombre de plus proche voisin pour un atome de la maille élémentaire. Elle vaut 12 ici.

**Q3.** Par définition :

$$\rho = \frac{m_{\text{Ag}}}{V_{\text{maille}}}$$

Or  $m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} \cdot M_{\text{Ag}} = \frac{N_{\text{Ag}}}{\mathcal{N}_A} \cdot M_{\text{Ag}}$ , avec  $N_{\text{Ag}} = 4$ ,  $M_{\text{Ag}}$  la masse molaire de l'argent et  $\mathcal{N}_A$  le nombre d'AVOGADRO. De plus, le volume de la maille, cubique, est  $V_{\text{maille}} = a^3$ . Il vient donc :

$$\rho = \frac{N_{\text{Ag}} M_{\text{Ag}}}{\mathcal{N}_A a^3}$$

**A.N.** :  $\rho = \frac{4 \times 107,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (407 \cdot 10^{-12})^3} \Rightarrow \rho \simeq 10,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

L'argent est donc environ 10,6 fois plus dense que l'eau, ce qui semble cohérent pour un métal.

**Q4.** Il y a contact entre les atomes le long de la diagonale d'une face dans le modèle des sphères dures. Ainsi :

$$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow R = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

**A.N.**  $R \simeq 143,9 \text{ pm}$ , un ordre de grandeur acceptable (centaine de picomètre).

**Q5.** La compacité  $C$  est le taux d'occupation des atomes dans la maille élémentaire :

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N_{\text{Ag}} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

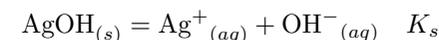
$$\Rightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

en remplaçant  $a$  par  $2\sqrt{2}R$ .

**A.N.**  $C \simeq 0,74$  : un taux d'occupation de 74% correspond à une compacité maximale. C'est pour cela que l'on parle de structure compacte pour la structure CFC.

*Remarque : d'autres structures, comme la structure hexagonale compacte, possède aussi cette propriété.*

**Q6.** On suppose que  $[\text{Ag}^+] > 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La réaction de dissolution de l'hydroxyde d'argent  $\text{AgOH}$  s'écrit :



La constante de cette réaction est  $K_s$  telle que :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{eq} \cdot [\text{OH}^-]_{eq}$$

car l'activité de  $\text{AgOH}_{(s)}$  vaut 1 (solide pur).

Ainsi :

$$[\text{OH}^-]_{eq} = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_{eq}} = \frac{10^{-pK_s}}{[\text{Ag}^+]_{eq}}$$

Comme  $[\text{Ag}^+] > 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on trouve :

$$[\text{OH}^-]_{eq} < \frac{10^{-7,6}}{0,2} \Rightarrow [\text{OH}^-]_{eq} < 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Par définition,  $pOH = -\log([\text{OH}^-]_{eq})$  et  $pH = 14 - pOH$ . Ainsi :

$$pH < 7,1$$

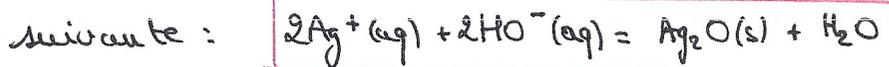
Une solution très concentrée en sels d'argent est donc neutre si  $[\text{OH}^-]_{eq}$  est proche de  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , acide si cette concentration est plus élevée.

## Diagramme E-pH de l'argent

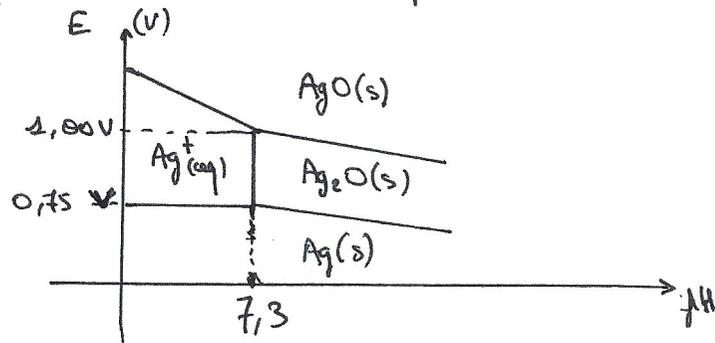
q1- Nombre d'oxydation de l'argent dans :

- $\text{Ag}(s)$  : m.o. ( $\text{Ag} | \text{Ag}(s)$ ) = 0
- $\text{Ag}^+(aq)$  : m.o. ( $\text{Ag}^+ | \text{Ag}^+(aq)$ ) = +I
- $\text{Ag}_2\text{O}(s)$  : m.o. ( $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{O}(s)$ ) = +II
- $\text{Ag}_2\text{O}(s)$  : m.o. ( $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{O}(s)$ ) = +I

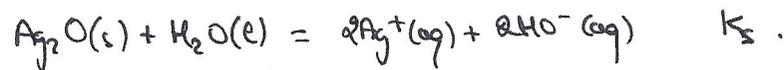
On  $\text{Ag}_2\text{O}(s)$  et  $\text{Ag}^+(aq)$  sont liés par la réaction de précipitation



Cette réaction est favorisée par la présence d'ions  $\text{HO}^-$ , donc en milieu basique. On en déduit le placement suivant des espèces :



q2- La réaction de dissolution de  $\text{Ag}_2\text{O}(s)$  dans l'eau est :



On en déduit :  $K_s = \frac{[\text{Ag}^+]^2_{aq} \cdot [\text{HO}^-]_{aq}^2}{(C^\circ)^4}$  avec  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

car  $a(\text{Ag}_2\text{O}(s)) = 1$  (solide) et  $a(\text{H}_2\text{O}(l)) = 1$  (solvant).

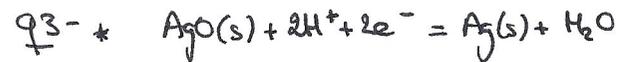
$$\text{On } [\text{Ag}^+]_{eq} = C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{HO}^-]_{eq} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$$

$$\text{et } [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = 10^{-\text{pH(A)}} \text{ avec } \text{pH(A)} = 7,3 \text{ et } K_e = 10^{-14}$$

$$298 \text{ K. Ainsi : } [\text{HO}^-]_{eq} = \frac{10^{-14}}{10^{-7,3}} = 10^{-6,7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } K_s = (0,10)^2 \cdot (10^{-6,7})^2 = 10^{-2} \cdot 10^{-13,4} = 10^{-15,4}$$

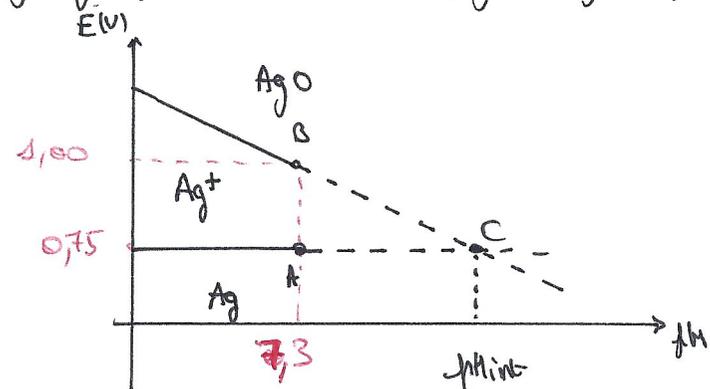
$$\text{soit } \text{p}K_s = -\log(K_s) = 15,4$$



$$E(\text{Ag}_2\text{O}(s) | \text{Ag}(s)) = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}(s) | \text{Ag}(s)) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{(C^\circ)^2} \right) \quad (1)$$

les autres espèces ayant une activité égale à 1. = -0,06 pH

$\text{Ag}_2\text{O}(s)$  et  $\text{Ag}(s)$  ne possèdent pas de frontières communes, il faut prolonger les droites séparant les domaines  $\text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$  pour retrouver  $E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}(s) | \text{Ag}(s))$  par le calcul.



• Équation de la frontière  $\text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}^+$  :  $\text{Ag}_2\text{O}(s) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$

$$E(\text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag}^+) = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag}^+) + 0,06 \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}^+] C^\circ} \right)$$

$$\Rightarrow E(\text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag}^+) = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag}^+) - 0,12 \text{ pH} - 0,06 \log \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$$

Équation de la frontière  $Ag^+/Ag$ :  $Ag^+ + e^- = Ag(s)$

$$E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \log\left(\frac{[Ag^+]}{c^\circ}\right) \quad (3)$$

Avec les valeurs numériques de l'énoncé, nous obtenons  $E^\circ(Ag^+/Ag)$  et  $E^\circ(Ag_2O/Ag^+)$ :

• En A:  $E(Ag^+/Ag) = 0,75 V = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \log(0,1)$

$$\Rightarrow \underline{E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,75 + 0,06 = 0,81 V.}$$

• En B:  $E(Ag_2O/Ag^+) = 1,00 V = E^\circ(Ag_2O/Ag^+) - 0,12 \times 7,3 - 0,06 \log(0,1)$

$$\Rightarrow E^\circ(Ag_2O/Ag^+) = 1,00 + 0,12 \times 7,3 + 0,06 \log(0,1)$$

$$\Rightarrow \underline{E^\circ(Ag_2O/Ag^+) \approx 1,82 V}$$

On définit C le point d'intersection des droites frontières.

En C:  $E(Ag^+/Ag) = E(Ag_2O/Ag^+)$

$$\Rightarrow 0,75 = E^\circ(Ag_2O/Ag^+) - 0,12 \times pH_{int} - 0,06 \log(0,1)$$

$$\Rightarrow pH_{int} = \frac{E^\circ(Ag_2O/Ag^+) - 0,75 - 0,06 \log(0,1)}{0,12}$$

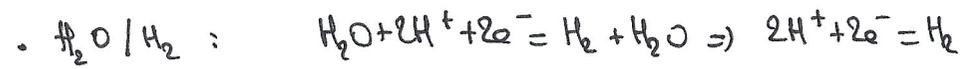
$$\Rightarrow \underline{pH_{int} = \frac{1,82 - 0,75 + 0,06}{0,12} \approx 9,4}$$

À l'acide de (+), sachant que  $E(Ag_2O/Ag) = 0,75 V$  en C:

$$E(Ag_2O/Ag) = E^\circ(Ag_2O/Ag) - 0,06 \times pH_{int}$$

$$\Rightarrow \underline{E^\circ(Ag_2O/Ag) = 0,75 + 0,06 \times 9,4 \approx 1,31 V.}$$

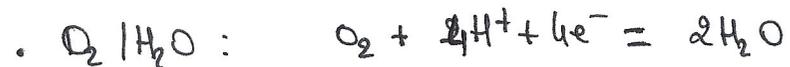
q4- La stabilité dans l'eau s'analyse en superposant les diagrammes E-pH de l'eau et de l'argent. Les couples de l'eau sont:



$$E(H_2O/H_2) = E^\circ(H_2O/H_2) + 0,06 \log\left(\frac{[H^+]^2}{(c^\circ)^2}\right)$$

$$\Rightarrow \underline{E(H_2O/H_2) = -0,06 pH}$$

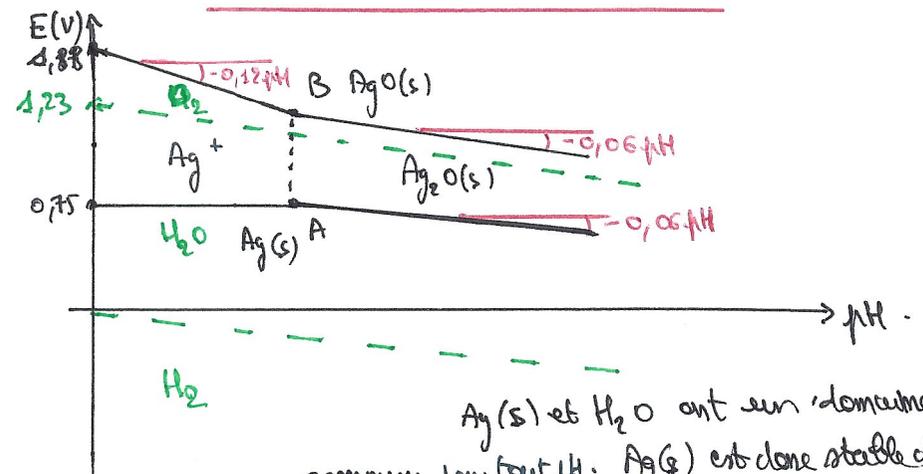
en supposant  $P_{H_2} = 1,00 \text{ bar}$ , et connaissant  $E^\circ(H_2O/H_2) = 0 V$ .



$$E(O_2/H_2O) = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[H^+]^4}{(c^\circ)^4}\right)$$

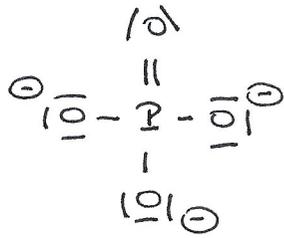
avec  $P_{O_2} = 1,00 \text{ bar}$  et connaissant  $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 V$

$$\Rightarrow \underline{E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06 pH.}$$



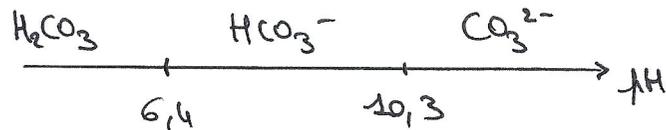
## Évolution de la soude dans le temps

q1-



Rq: le phosphore n'appartient pas aux deux premières lignes du tableau périodique, il peut être hypervalent (i.e., ne pas respecter la règle de l'octet)

q2- Les couples acide/base du dioxyde de carbone hydraté sont:  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$  et  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$



Rq:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  s'écrit aussi  $(\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2)$ .

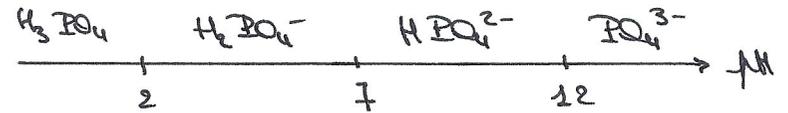
• Lorsque le dioxyde de carbone se dissout dans la soude, devient  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  qui réagit avec  $\text{HO}^-$  selon l'équation:



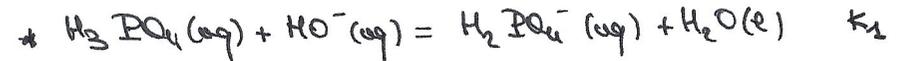
Constante de réaction:  $K = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-6,4}}{10^{-14}} = 10^{7,6} > 10^4$

Cette réaction est donc totale: la quantité d'ions  $\text{HO}^-$  diminue, donc la concentration de la soude baisse. Le  $\text{CO}_2$  étant présent dans l'air, il est nécessaire de préparer la solution de soude juste avant le dosage pour éviter sa dégradation.

q3- Une réaction de dosage doit être rapide et totale. Elle doit aussi être unique et à équivalence repérable.

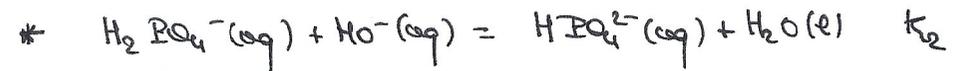


• Écrivons chaque réaction acide/base avec les ions  $\text{HO}^-$  pour en déduire lesquelles sont totales:



$$\text{Or } K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{eq}} \text{C}^0}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \text{C}^0}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}$$

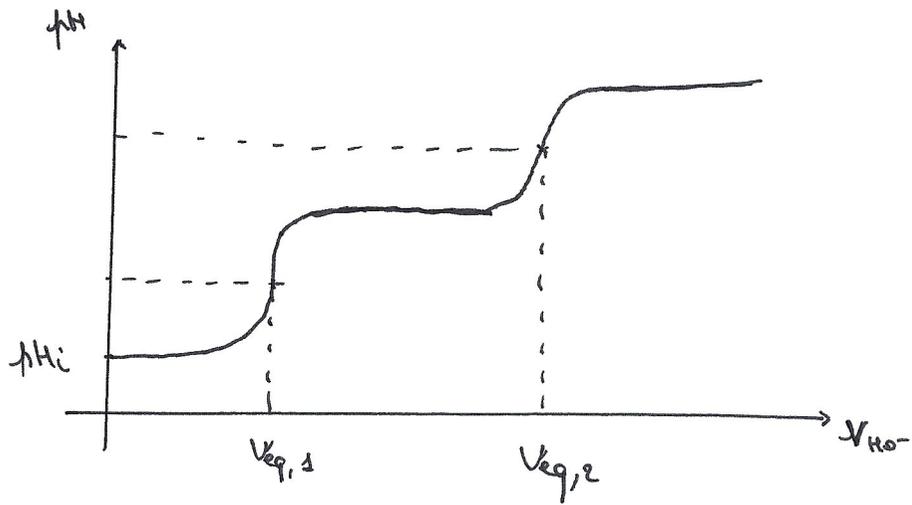
$$\Rightarrow K_1 = \frac{K_{A1}}{K_e} = 10^{12} > 10^4$$



$$\text{Or } K_2 = \frac{K_{A2}}{K_e} = 10^7 > 10^4$$



Or  $K_3 = \frac{K_{A3}}{K_e} = 10^2 < 10^4$ : cette réaction n'est pas totale. On observe donc deux sauts de pH liés aux deux premières acidités fortes.



R<sub>g</sub>: pH<sub>i</sub> ⇒ pH initial:

	$H_3PO_4 + H_2O = H_2PO_4^{2-} + H_3O^+$				$K_{A2}$
E.I.	$C_0$	/	0	0	
E.F.	$C_0 - x$	/	$x$	$x$	

$$K_{A2} = \frac{x^2}{(C_0 - x)C^0} \quad \text{avec } C_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ et } C^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

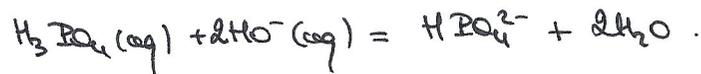
calculatrice

$$\Rightarrow x^2 + C^0 K_{A2} x - C_0 K_{A2} = 0 \Rightarrow x = 6,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

(seule solution recevable car > 0)

On en déduit  $pH_i = -\log(x) = 2,2$ .

• L'équivalence du dosage complet s'obtient une fois la forme  $H_2PO_4^{2-}$  dosée. Ainsi:



À l'équivalence:  $n_{H_3PO_4} = \frac{n_{HO^-}}{2} \Rightarrow C_0 V_0 = \frac{C_{HO^-} V_{eq,2}}{2}$

$$\Rightarrow V_{eq,2} = \frac{2C_0 V_0}{C_{HO^-}}$$

A.N.:  $V_{eq,2} = 2 \times \frac{0,01 \times 20}{0,02} = 20 \text{ ml} < 22 \text{ ml}$ :

l'équivalence aurait dû être observée à 20 ml et non à 22 ml. La concentration de la solution de soude a donc diminué et ne vaut plus  $0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Pour retrouver  $V_{eq,2} = 22 \text{ ml}$ , il faut  $C_{HO^-} = \frac{2C_0 V_0}{V_{eq,2}}$

$$\Rightarrow C_{HO^-} = \frac{2 \times 0,01 \times 20}{22} = 0,18 \text{ mol} \cdot L^{-1} < 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

q4- On suppose que le  $CO_2$  responsable de la diminution de la concentration de la solution de soude en  $HO^-$  est en excès. On peut donc écrire:

$$\frac{d[HO^-]}{dt} = -k [HO^-]^\alpha \quad \left| \begin{array}{l} \alpha: \text{ordre partiel de} \\ \text{la cinétique de disparition} \\ \text{des ions } HO^- \end{array} \right.$$

Pour avoir montré que  $[HO^-] = \frac{2C_0 V_0}{V_{eq,2}}$

donc:

$$\frac{d[HO^-]}{dt} = -k [HO^-]^\alpha \Rightarrow -\frac{1}{V_{eq,2}^\alpha} \frac{dV_{eq,2}}{dt} = -k' \frac{1}{V_{eq,2}^\alpha}$$

avec  $k' = k \times (2C_0 V_0)^{\alpha-1} = c_1 k$  ( $C_0 V_0 = c_1 k$ ).

Ainsi:  $\frac{dV_{eq,2}}{dt} = k' V_{eq,2}^{2-\alpha}$  ( $R_g$ :  $V_{eq,2}$  correspond à  $V_{eq,1}$ )

On trace  $V_{eq,2}$  en fonction du temps pour  $\alpha = 0, 1$  et  $2$ :

$\alpha = 0$ : $\frac{dV_{eq,2}}{V_{eq,2}^2} = k' dt$	$\alpha = 1$ : $\frac{dV_{eq,2}}{V_{eq,2}} = k' dt$	$\alpha = 2$ : $dV_{eq,2} = k' dt$
$\Rightarrow \frac{1}{V_{eq,2}} = -k' t + c_1 k$	$\Rightarrow \ln(V_{eq,2}) = k' t + c_1 k$	$\Rightarrow V_{eq,2} = k' t + c_1 k$

Seule la représentation de  $\ln(V_{\text{ég},2})$  en fonction de  $t$  donne une droite. On en déduit que  $\alpha = 1$  et  $V_{\text{ég},2}(t) = Ae^{kt}$  avec  $A$  une constante réelle,  $V_{\text{ég},2}$  en ml et  $t$  en h.

À la calculatrice :  $\ln(V_{\text{ég},2}) = at + b$  avec  $a = 2,85 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  et  $b = 2,717$ . Ainsi, pour  $V_{\text{ég},2} = 22 \text{ ml}$  :

$$t = \frac{\ln(V_{\text{ég},2}) - b}{a} = \frac{\ln(22) - 2,717}{2,85 \times 10^{-2}} \approx \underline{\underline{13 \text{ h}}}$$

## Cinétique d'une réaction SN2

Q1-  $A \rightarrow B$  : la vitesse de disparition de A s'écrit :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha$$

$$\alpha = 0 : \frac{d[A]}{dt} = -k$$

$$\Rightarrow [A](t) = -kt + [A]_0$$

Donc, pour  $t = t_{1/2}$  :

$$\frac{[A]_0}{2} = -kt_{1/2} + [A]_0$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$\alpha = 1 : \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

$$\Rightarrow \ln([A]) = -kt + \ln([A]_0)$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$\text{D'où : } \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

$$\alpha = 2 : \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{[A]} = -kt + \frac{1}{[A]_0}$$

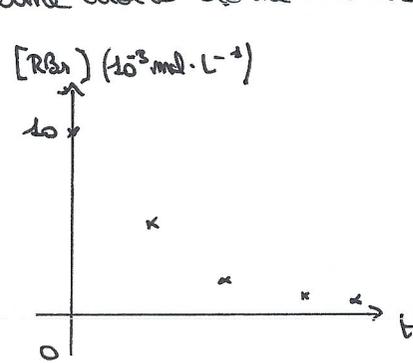
$$\Rightarrow \frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\text{D'où : } \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

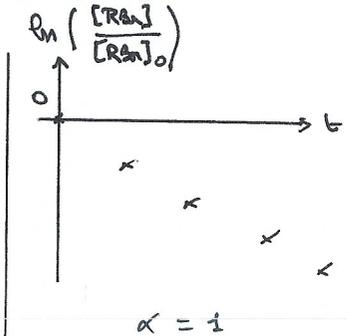
$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

b) On a :  $\frac{d[RBr]}{dt} = -k_{app} [RBr]^\alpha$

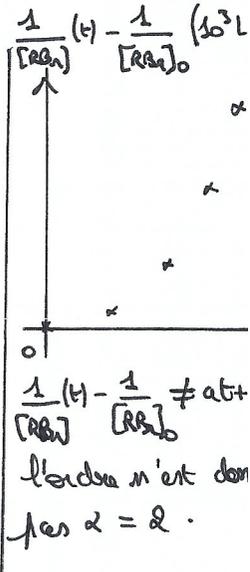
On représente à la calculatrice  $[RBr]$  en fonction du temps dans les cas  $\alpha = 0$ ,  $\alpha = 1$  et  $\alpha = 2$ . La représentation donnant une droite donne l'ordre de la réaction.



$\alpha = 0$   
 $\rightarrow [RBr] \neq at + b$  : l'ordre n'est donc pas  $\alpha = 0$



$\ln\left(\frac{[RBr]}{[RBr]_0}\right) = at + b$  :  
 l'ordre est donc  $\alpha = 1$ .



$\frac{1}{[RBr]}(t) - \frac{1}{[RBr]_0} \neq at + b$   
 l'ordre n'est donc pas  $\alpha = 2$ .

La réaction est donc d'ordre 1 en  $[RBr]$  :

$$v = k_{app} [RBr]$$

Les coefficients de la régression obtenus à la calculatrice sont

$$a = -k_{app} = -0,0705 \text{ min}^{-1} \text{ (et } b = 8,16 \times 10^{-3})$$

On en déduit :  $k_{app} = 0,0705 \text{ min}^{-1}$

$$\text{et } t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \approx 9,83 \text{ min soit } \underline{9 \text{ minutes, } 50 \text{ secondes environ}}$$

Q2-  $v = \frac{d[RBr]}{dt} = k [RBr]^\alpha [HO^-]^\beta = -\frac{d[RBr]}{dt}$

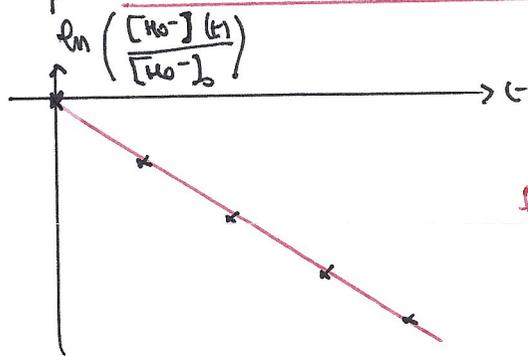
a)  $[HO^-]_0 \gg [RBr]_0$  : on peut donc supposer que  $[HO^-](t) \approx [HO^-]_0$

Ainsi :  $v = k_{app} [RBr]^\alpha$  (c'est la méthode de déterminisme de l'ordre).

avec  $k_{app} = k [HO^-]_0^\beta$

q3- a) On reprend le raisonnement précédent en remarquant que  $[Br^-]_0 \gg [HO^-]_0$ . Ainsi:  $\kappa \approx \kappa_{app} [HO^-]^\beta$  avec  $\kappa_{app} = k [Br^-]_0$ .

Pour vérifier que  $\beta = 1$ , on représente  $\ln \left( \frac{[HO^-](t)}{[HO^-]_0} \right)$  en fonction du temps. L'obtention d'une droite confirme que  $\beta = 1$ .



$$\ln \left( \frac{[HO^-](t)}{[HO^-]_0} \right) = -0,055t + 2,72 \times 10^{-4}$$

On en déduit  $\kappa_{app} = 0,055 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

b) La conductivité électrique de  $[HO^-]$  est plus importante que celle de  $Br^-$ : on peut envisager un suivi conductimétrique. Un suivi pH-métrique est également envisageable, car  $HO^-$  est un "marqueur" de basicité de la solution.

La conductimétrie consiste à plonger deux électrodes métalliques, de surfaces connues, dans la solution et de les alimenter par un courant alternatif (pour éviter le phénomène d'électrolyse). La conductivité de la solution mesurée par ces électrodes, est liée à la concentration des espèces chargées

en solution selon la loi de Kohlrausch:

$$\gamma = \sum_i \lambda_i c_i \quad \lambda: \text{conductivité molaire ionique}$$

$$= \lambda_{HO^-} [HO^-] + \lambda_{Br^-} [Br^-]$$

Talence d'avancement: au cours de la réaction,  $[HO^-](t) = [HO^-]_0 - x$  et  $[Br^-] = x$ . Ainsi:

$$\gamma = \lambda_{HO^-} [HO^-]_0 + x (\lambda_{Br^-} - \lambda_{HO^-})$$

avec  $x$  l'avancement volumique de la réaction.

La conductivité  $\gamma$  varie donc de manière affine avec l'avancement  $x$  de la réaction.