

## Devoir maison n°1 - Chimie

À rendre pour le premier jour de la rentrée 2026

### 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  $a = 407 \text{ pm}$ .

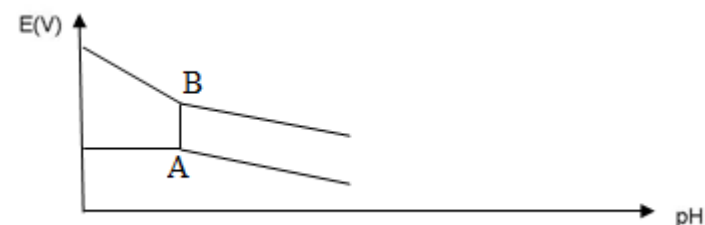
On donne  $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

- Q1. Dessiner la maille élémentaire.
- Q2. Combien y a-t-il d'atomes par maille ? Quelle est la coordinence ?
- Q3. Calculer la masse volumique  $\rho$ .
- 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,  $\text{Ag}^+$  réagit avec  $\text{OH}^-$  pour former  $\text{AgOH}_{(\text{s})}$ . Montrer que, pour une solution très concentrée en sels d'argent ( $c > 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ), 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  $\text{Ag}(\text{s})$ ,  $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ,  $\text{AgO}(\text{s})$  et  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ . La concentration de travail en élément argent est  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .



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  $\text{Ag}_2\text{O}$ .
- Q3. Calculer la valeur du potentiel standard du couple  $\text{AgO}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$ .
- Q4. L'argent métallique est-il stable dans l'eau désaérée (i.e., dépourvue de dioxygène) ?

**Données :** Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ; Constante de Faraday :  $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$  ; 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  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) est effectué par de la soude (non fraîche) étiquetée à  $0.02 \text{ mol L}^{-1}$ . Le volume équivalent du dosage complet est 22 mL.

- Q1.** Représenter la structure de Lewis de la forme la plus basique de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- Q2.** Le dioxyde de carbone dissout dans l'eau est un diacide de  $pK_A$  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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
  - 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 :**

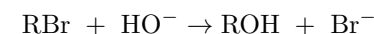
Pour l'acide phosphorique,  $pK_{A_1} = 2$ ,  $pK_{A_2} = 7$ ,  $pK_{A_3} = 12$

## 4

## Cinétique d'une réaction-SN2

- Q1.** Dans le cas d'une réaction  $A \rightarrow B$ , admettant un ordre  $\alpha$  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  $20^\circ\text{C}$  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  |
| $10^3 \cdot [\text{RBr}]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 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  |
| $10^3 \cdot [\text{HO}^-]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 50 | 28,8 | 16,6 | 9,5 | 5,5 |

Comment vérifier que l'ordre partiel  $\beta$  par rapport à  $\text{HO}^-$  vaut 1 ?

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