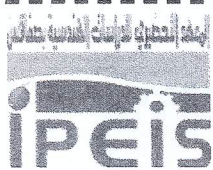


NOM :

GROUPE :

PRENOM :

C.I.N. :



IPEIS

A.U. : 2023-2024

Section : MP2-PT2-PC2

Nombres de pages : 8 Durée : 2H

DEVOIR DE SYNTHESE DE CHIMIE

2^{ème} SEMESTRE



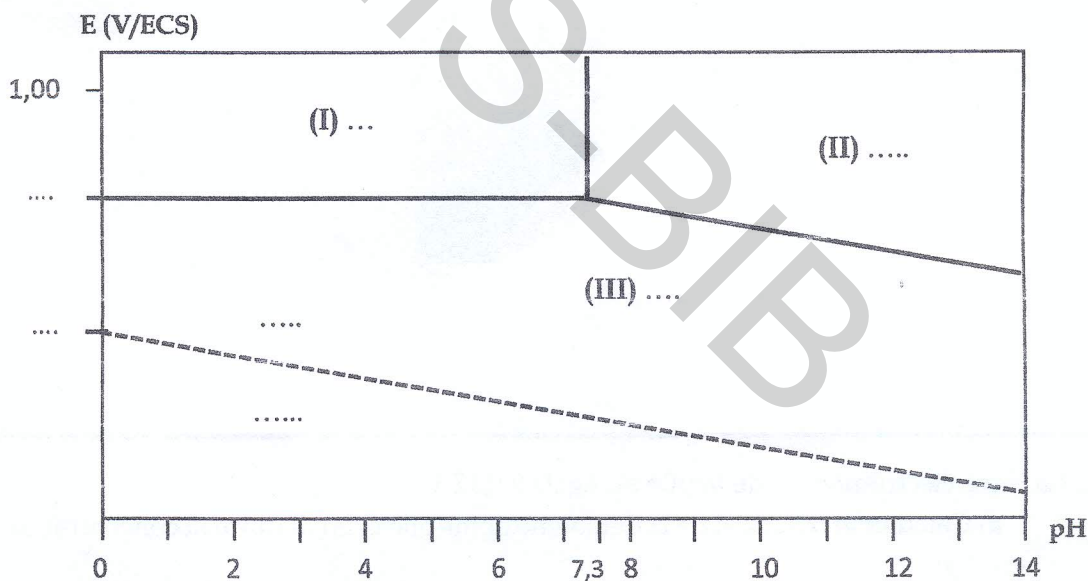
Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V/ESH}$; $\text{pK}_s(\text{AgCl}) = 10$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$;

• $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V/ESH}$; $\eta_c(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = -0,1 \text{ V}$.

• $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{N}} = 14 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$

EXERCICE N°1 :

On donne le diagramme potentiel-pH de l'argent ci-dessous, établi à 25°C en tenant compte des espèces Ag(s) , $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})$, pour une concentration en ions argent égale à $C = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.



Tous les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence plus commode en pratique que l'ESH telle que l'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ dont le potentiel vaut : $+0,244 \text{ V/ESH}$ à 25°C.

1- Attribuer, en justifiant, à chaque espèce de l'argent son domaine de stabilité dans le diagramme.

- 2- Établir l'équation de la frontière relative au couple Ag^+/Ag . Déduire la valeur du potentiel correspondante qui manque dans le diagramme.

- 3- Déterminer la pente de la frontière relative au couple $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$.

- 4- Qu'observe-t-on si on augmente le pH d'une solution d'ions argent sans variation de la concentration initiale en ions Ag^+ dans la solution ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

- 5- On superpose au diagramme la droite (en pointillé) relative au couple $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g})$, tracée pour $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$. Etablir l'équation de cette droite. Déduire la valeur du potentiel correspondante qui manque dans le diagramme.

- 6- L'argent est-il stable dans l'eau ? Justifier.

- 7- L'argent est-il stable en solution aqueuse aérée ? Justifier.

- 8- Sur le diagramme, indiquer en hachurant les zones de corrosion, d'immunité et de passivation de l'argent.

EXERCICE N°2 :

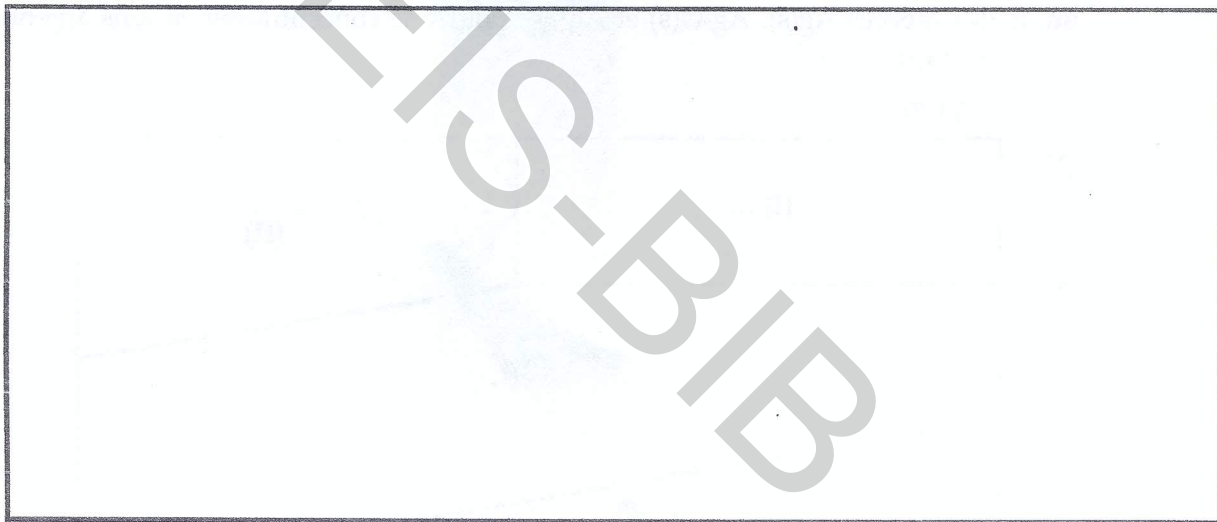
On réalise une pile électrochimique afin de déterminer le produit de solubilité du sulfate d'argent Ag_2SO_4 .

On réalise pour cela deux demi-piles.

- Première demi-pile : On dissout, sans variation de volume, 20,4g de nitrate d'argent (AgNO_3) dans 150 mL d'eau pure. Un fil d'argent sert d'électrode.
- Deuxième demi-pile : Une tige d'argent plongeant dans une solution saturée de sulfate d'argent en présence d'un excès de sulfate de sodium.

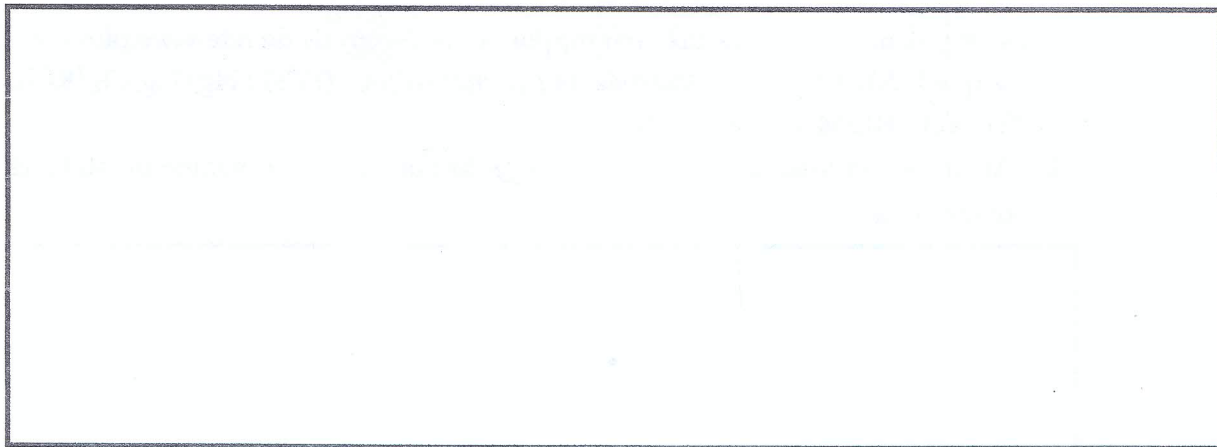
Les deux demi-piles sont reliées par un pont électrolytique.

1. Exprimer et calculer le potentiel de la première demi-pile.

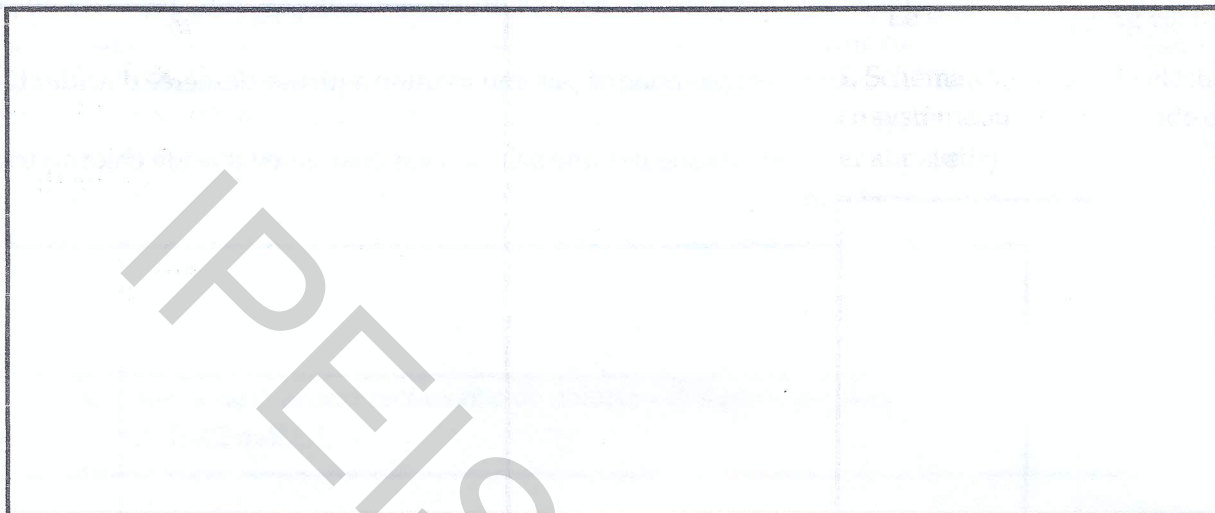


2. La force électromotrice de la pile est égale à 0,12 V.

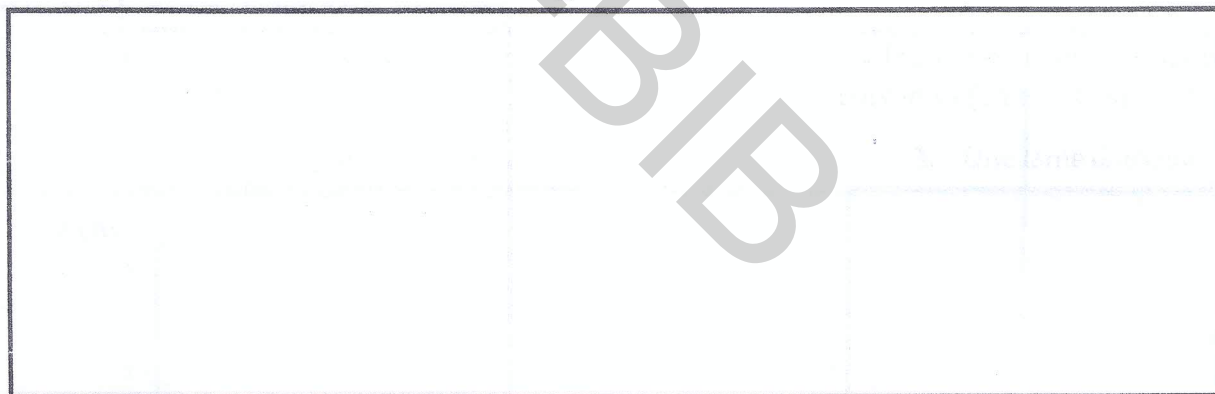
a) Calculer le potentiel de la deuxième demi-pile et en déduire la concentration molaire des ions Ag^+ .



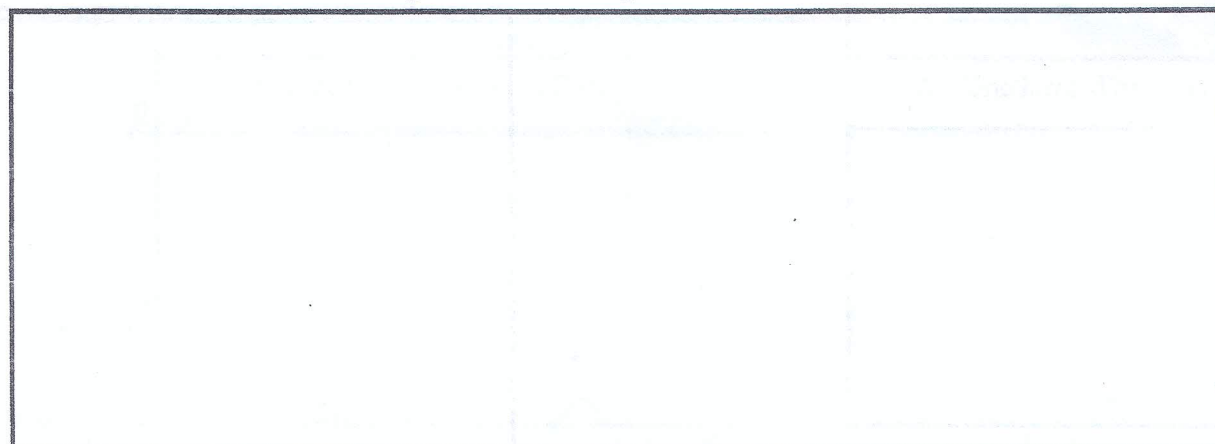
b) Faire un schéma de la pile en justifiant les polarités des électrodes.



3. La concentration en ions SO_4^{2-} dans la deuxième demi-pile vaut $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le produit de solubilité du sulfate d'argent.



4. Calculer la solubilité de Ag_2SO_4 dans l'eau pure.



EXERCICE N°3 :

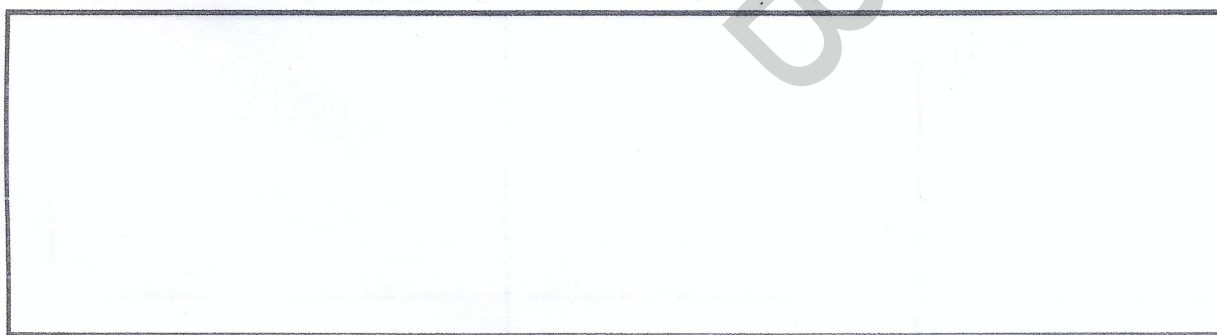
Le système Ag^+/Ag est rapide.

I. Schématiser la cellule électrochimique permettant de tracer la courbe intensité - potentiel de ce système sur une électrode de Ag en donnant toutes les informations utiles (type d'électrodes et appareils).

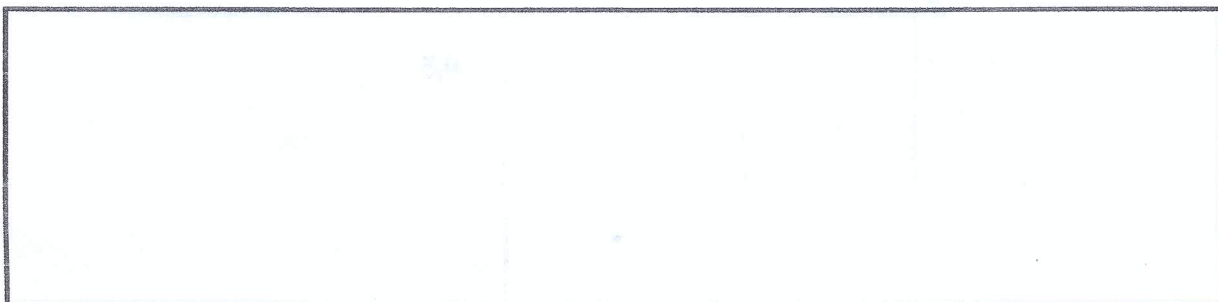


II. Tracer (en justifiant), sur un même graphe (Page 7), l'allure des courbes intensité-potentiel suivantes (on ne tiendra pas compte des couples de l'eau):

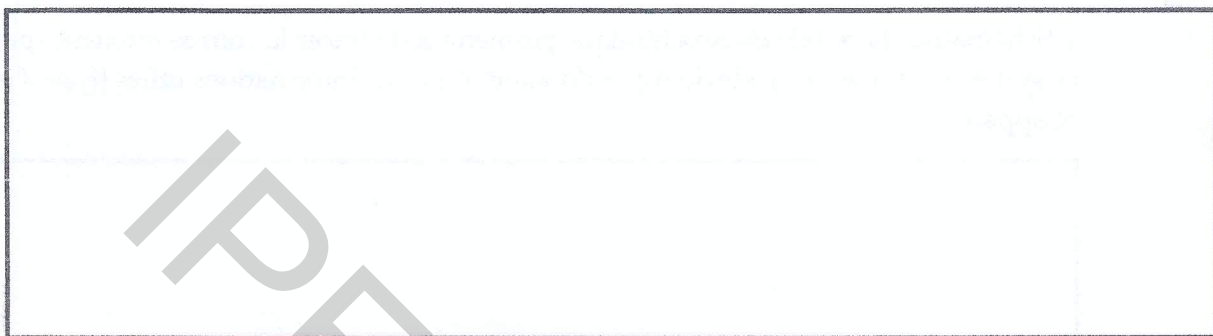
1. Une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.



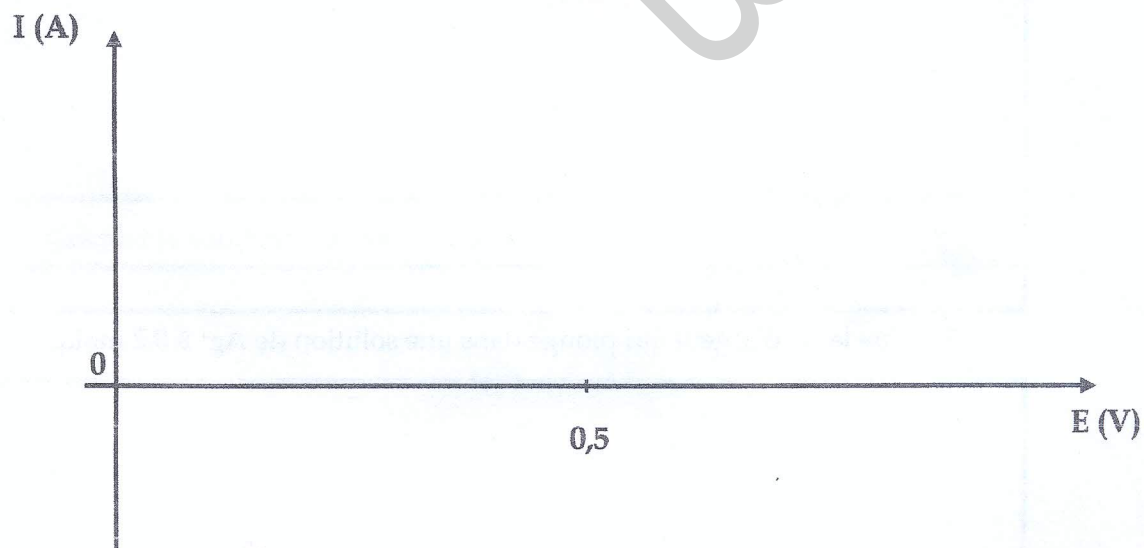
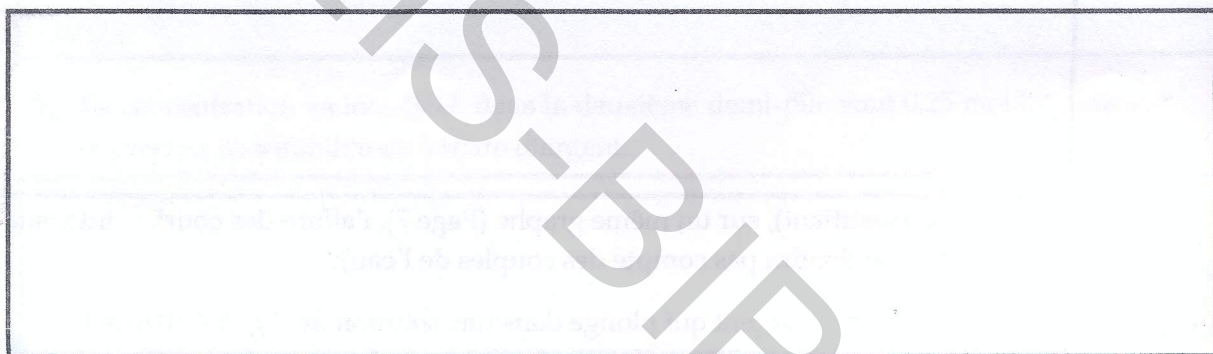
2. Une lame d'argent qui plonge dans une solution de Ag^+ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.



3. Une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent qui plonge dans une solution de Cl^- à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



4. Une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent qui plonge dans une solution de Cl^- à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.



5. Tracer les courbes $I = f(E)$ pour rendre compte des résultats expérimentaux suivantes :

- a) L'argent n'est pas attaqué par une solution aqueuse désaérée d'acide chlorhydrique ($\text{pH} = 0$).
- b) L'argent est attaqué par une solution aqueuse aérée d'acide chlorhydrique ($\text{pH} = 0$).

