EXERCICE I : Quelques propriétés des solutions de nitrate d'argent et d'ammoniac :(7 points)

Pondichéry 2007

L'exercice est consacré à quelques propriétés et utilisations des solutions aqueuses de nitrate d'argent.

Données et rappels :

- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1{,}00 \times 10^{-14}$
- Pour le couple ion ammonium / ammoniac, à 25°C, $pK_A = 9{,}24$
- Constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'oxydo-réduction entre le cuivre et les ions argent (I) : $K = 2{,}15 \times 10^{15}$.
- Conductimétrie :
  On rappelle que la conductivité σ d'une solution est fonction des concentrations effectives des espèces ioniques X_i en solution et des conductivités molaires ioniques λ_i de ces espèces :
  $$\sigma = \Sigma_i \ \lambda_i \ [X_i]$$
  On donne quelques valeurs :

Conductivités molaires ioniques des ions à 25°C, en $mS.m^2.mol^{-1}$		
Ion ammonium	Ion hydroxyde	Ion oxonium
$NH_4^+{}_{(aq)}$	$HO^-{}_{(aq)}$	$H_3O^+{}_{(aq)}$
7,4	19,8	35,0

- Masses molaires atomiques : $M(Ag) = 108\ g.mol^{-1}$; $M(Cu) = 63{,}6\ g.mol^{-1}$.
- Valeur de la constante de Faraday : $N_A.e = 9{,}65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$ (N_A est la constante d'Avogadro et e la charge élémentaire).

I.1. - Constante d'acidité du couple ion ammonium / ammoniac ($NH_4^+{}_{(aq)}$ / $NH_{3(aq)}$)

On dissout du gaz ammoniac dans de l'eau : on obtient une solution (S).

I.1.1 - Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac sur l'eau.

I.1.2 - Expliquer pourquoi la solution (S) est une solution basique.

I.1.3 - Donner l'expression de la conductivité d'une solution d'ammoniac en fonction des conductivités molaires ioniques des espèces en solution et de leurs concentrations molaires volumiques. On néglige l'influence des ions oxonium sur la conductivité.

I.1.4 - La conductivité d'une solution d'ammoniac de concentration $1{,}00 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ vaut $10{,}9\ mS.m^{-1}$ à 25°C. Déterminer la concentration molaire effective des ions ammonium et des ions hydroxyde dans la solution (attention à l'unité de volume !).

I.1.5 - Calculer la concentration molaire effective des ions oxonium et des molécules d'ammoniac NH_3.

I.1.6 - Écrire l'expression de la constante d'acidité du couple ion ammonium/ammoniac. Calculer sa valeur numérique puis celle du pK_A. Cette dernière valeur est-elle compatible avec celle donnée au début de l'exercice ?

I.2.- Nitrate d'argent et cuivre.

I.2.1 - Arbre de Diane

On plonge un gros fil de cuivre dans un erlenmeyer contenant une solution de nitrate d'argent (I) $Ag^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$. Progressivement :
- la solution devient bleue, à cause de la formation d'ions cuivre (II) ;
- des filaments d'argent se forment sur le fil de cuivre.

I.2.1.a- Écrire les demi-équations associées aux réactions d'oxydation et de réduction qui se sont produites, en précisant laquelle est une oxydation et laquelle est une réduction.

I.2.1.b- En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre le cuivre et les ions argent (I).

I.2.2 - Pile cuivre argent

On considère une pile avec le matériel suivant :
- un bécher contenant 20,0 mL de solution de sulfate de cuivre (II) ($Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$) de concentration molaire volumique 1,50 $mol.L^{-1}$;
- un bécher contenant 20,0 mL de solution de nitrate d'argent (I) de concentration molaire volumique $2{,}64.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$;
- un pont salin constitué d'un gel de nitrate d'ammonium ($NH_4^+{}_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$) ;
- une plaque de cuivre rectangulaire de masse 22,0 g ;
- une plaque d'argent rectangulaire de masse 5,5 g.

Les plaques plongent dans les solutions sur la moitié de leur hauteur.

I.2.2.a - Faire un schéma légendé de cette pile, puis calculer le quotient de réaction dans l'état initial du système constitué par la pile. En comparant la valeur obtenue à la constante d'équilibre associée à la réaction entre le cuivre et les ions argent, expliquer pourquoi cette pile ne peut pas débiter de courant.

I.2.2.b - La pile est branchée aux bornes d'un générateur, la plaque d'argent étant reliée à la borne positive, et la plaque de cuivre à la borne négative.

1. Représenter le circuit électrique comprenant la pile et le générateur. Préciser le sens du courant.

2. Indiquer quels sont les porteurs de charge à l'intérieur et à l'extérieur de la pile, en précisant le sens de leur déplacement.

I.2.2.c - Justifier, à partir du sens de circulation des électrons, l'équation de la réaction qui modélise la transformation qui se produit dans la pile.

I.2.2.d - Établir le tableau descriptif de l'évolution du système :

1. état initial : on pose [$Ag^{+}_{(aq)}$]= $2{,}64.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$ ≈ 0. On admet que le nombre de moles initial d'ions argent est pratiquement nul : $n_i(Ag^{+}_{(aq)}) = 0$. Donner le détail du calcul des autres quantités de matière ;

2. état pour un avancement *x* quelconque.

I.2.2.e - Calculer l'avancement de la réaction, après passage pendant une heure d'un courant d'intensité constante I = 150 mA.

I.2.2.f - En déduire la concentration des ions $Ag^{+}_{(aq)}$ et $Cu^{2+}_{(aq)}$ après passage du courant.