Quelques propriétés des solutions de nitrate d'argent et d'ammoniac

Bac S 2007 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 1 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

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

L'ammoniac est une base : il capte un ion H^+ cédé par l'eau.

$$NH_3\,(aq) + H_2O\,(l) = NH_4^+\,(aq) + HO^-\,(aq)$$

PIÈGE
Écrire la réaction qui produit H_3O^+ : c'est celle de l'acide NH_4^+ sur l'eau, pas celle de la base NH_3.

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

La réaction de l'ammoniac sur l'eau produit des ions hydroxyde HO^-. Dans (S), on a donc $[HO^-] > [H_3O^+]$, ce qui correspond à un pH supérieur à 7 à 25 °C.

(S) est basique car elle contient plus d'ions HO^- que d'ions H_3O^+.

I.1.3 Donner l'expression de la conductivité d'une solution d'ammoniac en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des espèces en solution (ions oxonium négligés).

Les seuls ions à prendre en compte sont NH_4^+ et HO^- :

$$\sigma = \lambda_{NH_4^+}\,[NH_4^+] + \lambda_{HO^-}\,[HO^-]$$

COMPRENDRE
La molécule NH_3 n'est pas chargée : elle ne transporte pas le courant et n'apparaît pas dans σ.

I.1.4 Déterminer la concentration molaire effective des ions ammonium et des ions hydroxyde dans la solution d'ammoniac.

Données utiles $\sigma = 10{,}9\ \text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$; $\lambda_{NH_4^+} = 7{,}4\ \text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{HO^-} = 19{,}8\ \text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

D'après l'équation de la réaction, les deux ions sont formés en même quantité : $[NH_4^+] = [HO^-]$.

Alors $\sigma = (\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{HO^-})\,[HO^-]$, soit

$$[HO^-] = \frac{\sigma}{\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{HO^-}} = \frac{10{,}9}{7{,}4 + 19{,}8} = 0{,}401\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

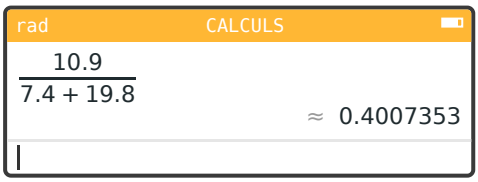
Comme $1\ \text{m}^3 = 10^3\ \text{L}$:

$$[NH_4^+] = [HO^-] = 4{,}01\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

PIÈGE
Avec σ en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ et λ en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, le quotient sort en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Il faut diviser par 1000 pour passer en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : la somme 27,2 en compte trois, comme σ ; le résultat en garde trois.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $K_e = 1{,}00 \times 10^{-14}$; $c = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[HO^-] = [NH_4^+] = 4{,}01 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (I.1.4)

Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+]\,[HO^-]$, donc

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{4{,}01 \times 10^{-4}} = 2{,}49 \times 10^{-11}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

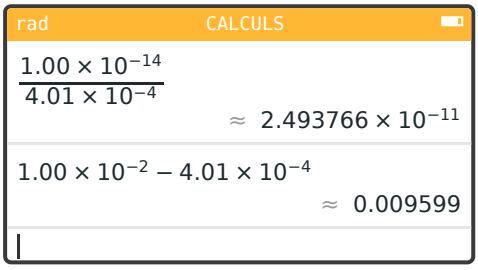
L'ammoniac apporté se retrouve sous forme NH_3 ou NH_4^+ : $c = [NH_3] + [NH_4^+]$, donc

$[NH_3] = c - [NH_4^+] = 1{,}00 \times 10^{-2} - 4{,}01 \times 10^{-4} = 9{,}60 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\boxed{[H_3O^+] = 2{,}49 \times 10^{-11}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [NH_3] = 9{,}60 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

COMPRENDRE
$[H_3O^+]$ est dix millions de fois plus faible que $[HO^-]$: négliger les ions oxonium dans la conductivité était bien justifié.

À LA CALCULATRICE



I.1.6 Écrire l'expression de la constante d'acidité du couple ion ammonium / ammoniac. Calculer sa valeur puis celle du pK_A. Est-elle compatible avec celle donnée ?

Données utiles $[H_3O^+]$ et $[NH_3]$ (I.1.5) ; $[NH_4^+]$ (I.1.4) ; valeur donnée : $pK_A = 9{,}24$

K_A est la constante d'équilibre de la réaction $NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l) = NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$:

$$K_A = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{9{,}60 \times 10^{-3} \times 2{,}49 \times 10^{-11}}{4{,}01 \times 10^{-4}} = 5{,}96 \times 10^{-10}$$

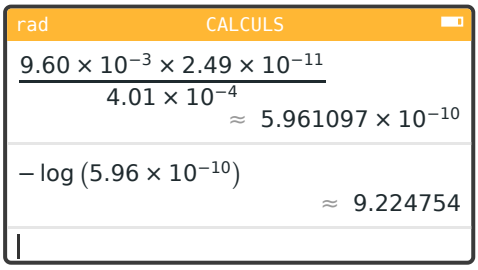
$pK_A = -\log K_A = -\log(5{,}96 \times 10^{-10}) = 9{,}22$

L'écart avec la valeur donnée n'est que de $0{,}02$ unité : les deux valeurs sont compatibles.

$\boxed{K_A = 5{,}96 \times 10^{-10}\ ;\ pK_A = 9{,}22\text{, compatible avec } 9{,}24.}$

PIÈGE
Prendre la constante de la réaction de NH_3 sur l'eau (I.1.1) : elle vaut K_e/K_A, pas K_A. La constante d'acidité est toujours celle de l'acide du couple réagissant avec l'eau.

À LA CALCULATRICE



I.2.1 (a) Arbre de Diane : 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.

La solution bleuit : le cuivre métallique donne des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$. Des filaments d'argent apparaissent : les ions $\mathrm{Ag^{+}}$ donnent de l'argent métallique.

- Oxydation (perte d'électrons) : $\mathrm{Cu\,(s) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^{-}}$
- Réduction (gain d'électrons) : $\mathrm{Ag^{+}\,(aq) + e^{-} = Ag\,(s)}$

Le cuivre est oxydé, les ions argent sont réduits.

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

Le cuivre cède deux électrons, un ion argent n'en capte qu'un : on multiplie la demi-équation de l'argent par 2 avant d'additionner.

$$\mathrm{Cu\,(s) + 2\,Ag^{+}\,(aq) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,Ag\,(s)}$$

PIÈGE
Vérifier les charges : $2+$ de chaque côté. Sans le coefficient 2, l'équation n'est pas équilibrée en charge.

I.2.2 (a) Faire un schéma légendé de la pile, calculer le quotient de réaction dans l'état initial, puis expliquer pourquoi cette pile ne peut pas débiter de courant.

Données utiles $[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = 1{,}50\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $[\mathrm{Ag^{+}}]_i = 2{,}64 \times 10^{-8}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $K = 2{,}15 \times 10^{15}$

Pour la réaction $\mathrm{Cu\,(s) + 2\,Ag^{+}\,(aq) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,Ag\,(s)}$, les solides n'interviennent pas dans le quotient :

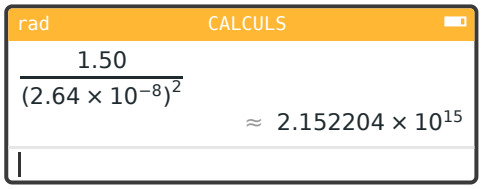
$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]_i}{[\mathrm{Ag^{+}}]_i^2} = \frac{1{,}50}{(2{,}64 \times 10^{-8})^2} = 2{,}15 \times 10^{15}$$

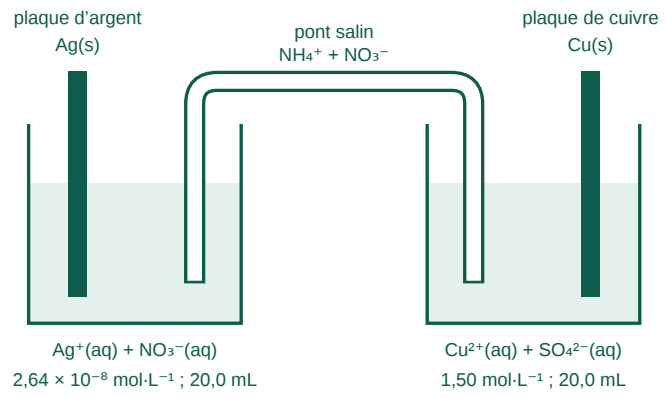
$Q_{r,i} = K$: le système est déjà à l'équilibre, il n'évolue dans aucun sens. Aucun électron n'est échangé entre les plaques.

$Q_{r,i} = 2{,}15 \times 10^{15} = K$: la pile ne débite pas de courant.

PIÈGE
Oublier le carré sur $[\mathrm{Ag^{+}}]$ (coefficient 2 de l'équation) ou faire figurer les métaux solides dans Q_r.

À LA CALCULATRICE



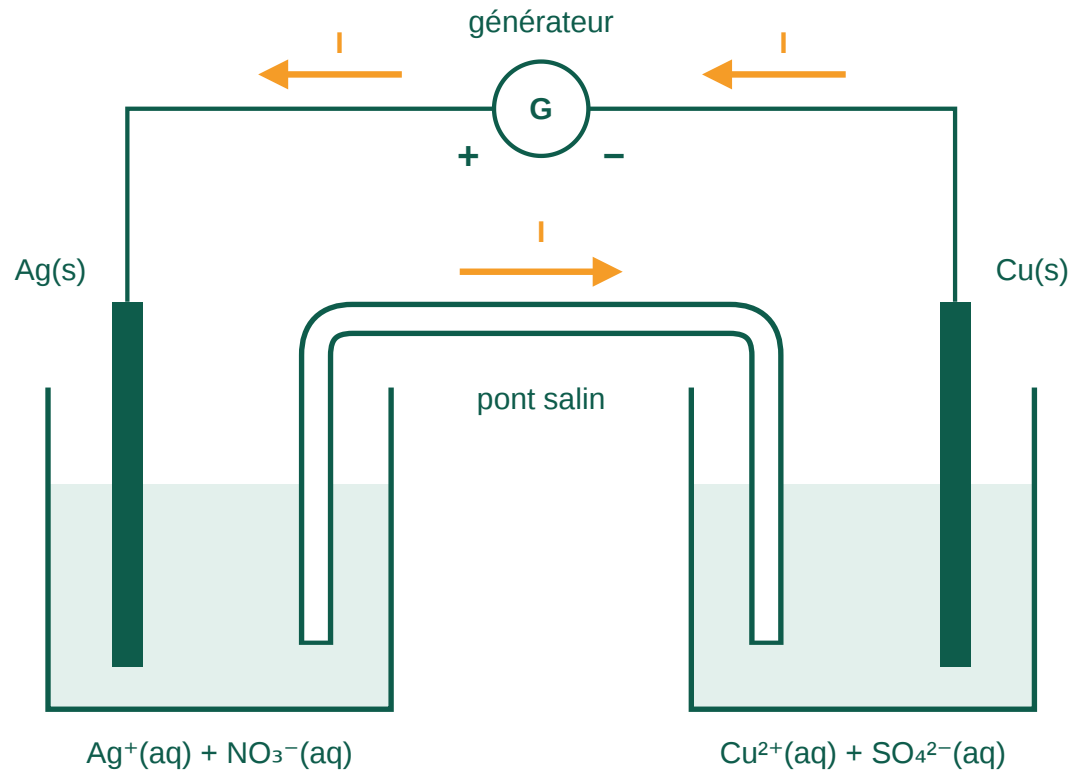


I.2.2 · Schéma légendé de la pile cuivre-argent

1 (I.2.2.b) La plaque d'argent est reliée à la borne positive d'un générateur, la plaque de cuivre à la borne négative. Représenter le circuit comprenant la pile et le générateur. Préciser le sens du courant.

Voir le schéma. Le générateur impose le sens du courant : dans les fils, il sort de sa borne $+$ et rentre par sa borne $-$.

Le courant va de la borne $+$ vers la plaque d'argent, traverse la pile de l'argent vers le cuivre, puis revient à la borne $-$.



1 · Circuit avec le générateur ; en orange, le sens du courant

2 (I.2.2.b) Indiquer quels sont les porteurs de charge à l'intérieur et à l'extérieur de la pile, en précisant le sens de leur déplacement.

À l'extérieur de la pile (fils, plaques), les porteurs de charge sont les **électrons**. Ils circulent en sens inverse du courant : de la plaque d'argent vers la borne $+$ du générateur, et de la borne $-$ vers la plaque de cuivre.

À l'intérieur (solutions et pont salin), les porteurs de charge sont les **ions** :

- les cations (Ag^+, Cu^{2+}, NH_4^+) se déplacent dans le sens du courant, du côté argent vers le côté cuivre ;
- les anions (NO_3^-, SO_4^{2-}) se déplacent en sens inverse, vers le bécher de nitrate d'argent.

Électrons dans les fils, en sens inverse du courant ; ions dans la pile, cations dans le sens du courant et anions en sens inverse.

PIÈGE
Faire circuler des électrons dans les solutions ou dans le pont salin : ils ne quittent jamais les métaux.

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.

Des électrons arrivent sur la plaque de cuivre : ils y sont consommés par une réduction, $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)}$.

Des électrons quittent la plaque d'argent : ils y sont libérés par une oxydation, $\mathrm{Ag\,(s) = Ag^+\,(aq) + e^-}$.

Autant d'électrons sont libérés que consommés, d'où (oxydation multipliée par 2) :

$$\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,Ag\,(s) = Cu\,(s) + 2\,Ag^+\,(aq)}$$

COMPRENDRE
C'est l'inverse de la réaction spontanée de l'arbre de Diane. Le générateur force la transformation : le dispositif fonctionne en électrolyseur.

I.2.2 (d) Établir le tableau descriptif de l'évolution du système : état initial (avec le détail du calcul des quantités de matière, en posant $n_i(\mathrm{Ag^+}) = 0$), puis état pour un avancement x quelconque.

Données utiles $V = 20{,}0$ mL ; $[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = 1{,}50\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $m(\mathrm{Cu}) = 22{,}0$ g ; $m(\mathrm{Ag}) = 5{,}5$ g ; $M(\mathrm{Ag}) = 108\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Cu}) = 63{,}6\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

$n_i(\mathrm{Cu^{2+}}) = [\mathrm{Cu^{2+}}]_i \times V = 1{,}50 \times 20{,}0 \times 10^{-3} = 3{,}00 \times 10^{-2}$ mol

Les plaques ne plongent que sur la moitié de leur hauteur : seule la moitié de chaque masse est au contact de la solution.

$$n_i(\mathrm{Ag}) = \frac{m(\mathrm{Ag})/2}{M(\mathrm{Ag})} = \frac{2{,}75}{108} = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

$$n_i(\mathrm{Cu}) = \frac{m(\mathrm{Cu})/2}{M(\mathrm{Cu})} = \frac{11{,}0}{63{,}6} = 0{,}173\ \mathrm{mol}$$

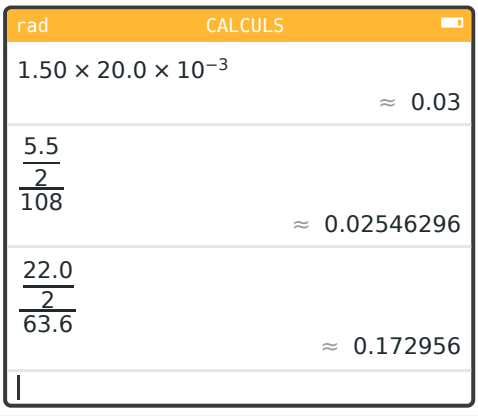
Tableau (quantités en mol) :

	$\mathrm{Cu^{2+}}$	$+\,2\,\mathrm{Ag}$	$=\,\mathrm{Cu}$	$+\,2\,\mathrm{Ag^+}$
Initial	0,0300	0,025	0,173	0
Avancement x	$0{,}0300 - x$	$0{,}025 - 2x$	$0{,}173 + x$	$2x$

$n_i(\mathrm{Cu^{2+}}) = 3{,}00 \times 10^{-2}$ mol ; $n_i(\mathrm{Ag}) = 2{,}5 \times 10^{-2}$ mol ; $n_i(\mathrm{Cu}) = 0{,}173$ mol

COMPRENDRE
La masse $5{,}5$ g n'a que deux chiffres significatifs : $n_i(\mathrm{Ag})$ aussi. Avec les masses entières, on trouverait le double pour les métaux ; la suite de l'exercice n'en dépend pas.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $I = 0{,}150$ A ; $\Delta t = 3600$ s ; $N_A\, e = 9{,}65 \times 10^4$ C · mol^{-1}

Charge qui a circulé : $Q = I\,\Delta t$. Elle est transportée par $n(e^-)$ moles d'électrons : $Q = n(e^-)\,N_A\,e$.

D'après les demi-équations, un avancement x correspond à l'échange de $n(e^-) = 2x$. Donc $I\,\Delta t = 2x\,N_A\,e$:

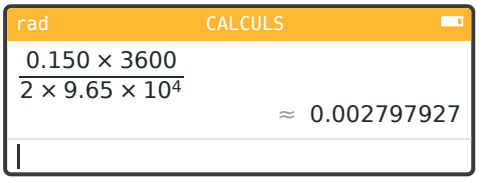
$$x = \frac{I\,\Delta t}{2\,N_A\,e} = \frac{0{,}150 \times 3600}{2 \times 9{,}65 \times 10^4} = 2{,}80 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$x = 2{,}80 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Laisser I en mA ou Δt en heures, ou oublier le facteur 2 : la réduction d'un ion Cu^{2+} met en jeu deux électrons.

MÉTHODE
Électrolyse ou pile : 1) $Q = I\,\Delta t$; 2) $n(e^-) = Q/(N_A\,e)$; 3) lien entre $n(e^-)$ et x lu sur une demi-équation.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $x = 2{,}80 \times 10^{-3}$ mol (e) ; $n_i(Cu^{2+}) = 3{,}00 \times 10^{-2}$ mol (d) ; $V = 20{,}0$ mL dans chaque bécher

D'après le tableau d'avancement :

$$[Ag^+] = \frac{2x}{V} = \frac{2 \times 2{,}80 \times 10^{-3}}{20{,}0 \times 10^{-3}} = 0{,}280\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{n_i(Cu^{2+}) - x}{V} = \frac{3{,}00 \times 10^{-2} - 2{,}80 \times 10^{-3}}{20{,}0 \times 10^{-3}} = 1{,}36\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[Ag^+] = 0{,}280$ mol · L^{-1} et $[Cu^{2+}] = 1{,}36$ mol · L^{-1}

COMPRENDRE
L'argent consommé, $2x = 5{,}60 \times 10^{-3}$ mol, reste inférieur aux $2{,}5 \times 10^{-2}$ mol disponibles : la plaque n'est pas épuisée. Q_r devient très inférieur à K : la pile peut maintenant débiter.

À LA CALCULATRICE

