

Epreuve de Chimie Générale
(durée 2 h)

Tout résultat doit-être justifié. Toute approximation doit être posée puis vérifiée.

I . A - 1) Dans un tube à essai contenant une solution diluée de chlorure de sodium NaCl, on introduit du nitrate d'argent AgNO_3 : on observe la formation d'un précipité. Ecrire l'équation de la réaction qui s'est produite.

2) a- Le complexe formé entre l'ion Ag^+ et la molécule NH_3 est $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Quel est le nom de ce complexe ?

b- Dans le tube obtenu en 1) on ajoute une solution concentrée d'ammoniac NH_3 , le précipité disparaît. Que s'est-il passé ? Ecrire l'équation de la réaction correspondante.

B - Quel nombre de mole de NH_3 faut-il introduire pour dissoudre 0,1 mole de AgCl contenue dans 1L d'eau ?

Données : à 25 °C

$$K_S(\text{AgCl}) = 2,0 \cdot 10^{-10}, \quad K_D([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 6,3 \cdot 10^{-8}.$$

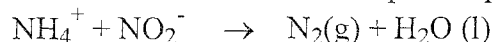
II. Tracer le diagramme potentiel-pH de l'argent pour les conditions suivantes :

- température : 25°C
- espèces considérées : Ag , Ag^+ , AgOH
- concentration des espèces en solution : $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$
- $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$, $K_S(\text{AgOH}) = 2,5 \cdot 10^{-8}$.

Sur le même diagramme indiquer le domaine de stabilité de l'eau :

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

III. On étudie, par la méthode des vitesses initiales, la cinétique de la réaction entre l'ion ammonium et l'ion nitrate exprimée par l'équation :



Les résultats expérimentaux obtenus sont rapportés dans le tableau ci-dessous

| Concentration initiale / mol.L^{-1} | | Vitesse initiale mesurée / $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ v |
|--|---------------------|--|
| $[\text{NH}_4^+]_0$ | $[\text{NO}_2^-]_0$ | |
| 0,100 | 0,005 | $1,35 \cdot 10^{-7}$ |
| 0,100 | 0,010 | $2,70 \cdot 10^{-7}$ |
| 0,200 | 0,010 | $5,40 \cdot 10^{-7}$ |

a) Exprimer, de façon littérale, la loi de vitesse.

b) Calculer les ordres partiels et l'ordre global de la réaction étudiée.

IV. Considérons les deux demi-piles :

demi-pile A : un fil de cuivre plongeant dans une solution de CuSO_4 $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$,

demi-pile B : un fil de cuivre plongeant dans une solution de CuSO_4 $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$

On souhaite réaliser une pile à l'aide de ces deux demi-piles :

- 1) déterminez le potentiel initial de chaque électrode ;
- 2) schématisez, de façon conventionnelle, la pile réalisée ;
- 3) calculez sa f.e.m ;
- 4) vérifiez, en calculant l'enthalpie libre de réaction, que la réaction de fonctionnement correspondante est bien spontanée ;
- 5) comment appelle-t-on une pile de ce type ?

Données :

à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$;

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.