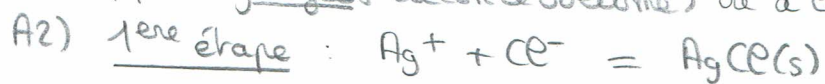


A - Dosage des ions chlorure de la poudre de lait par la méthode de Charpentier - Volhard.

A1) Tous les volumes intervenant dans le calcul de la quantité de chlorure doivent être mesurés précisément à l'aide de fioles ou pipettes jaugées (selon le volume) ou à la burette pour le réactif titrant.



A3) Le milieu est acidifié avant d'ajouter de l'ion ferrique.
En effet $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ avec $K_{\text{eq}} = \frac{1}{K_s} = 10^{38}$



soit $[\text{Fe}^{3+}]_i \cdot \frac{K_e^3}{R^3} = K_s$

$$R^3 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_i \cdot K_e^3}{K_s}$$

$$\text{pH}_{\text{précip}} = \frac{1}{3} [3\text{p}K_e - \text{p}K_s - \log[\text{Fe}^{3+}]_i]$$

$$\text{pH}_{\text{précip}} = \frac{1}{3} [4 - \log[\text{Fe}^{3+}]_i]$$

Il faut se placer à un pH inférieur à cette limite pour que le produit $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ reste inférieur à K_s et que Fe^{3+} ne précipite pas.

Dans la question suivante, on a : $[\text{Fe}^{3+}]_i \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$\Rightarrow \text{pH}_{\text{précipitation}} = \frac{1}{3} [4 + 5] = \frac{9}{3} = 3$$

A4) La coloration rouge apparaît lors de la réaction :



On a alors $\beta = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$ avec $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$

Lorsque cette coloration apparaît, il faut que tous les Ag^+ aient été dosés.



donc $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s2}}{[\text{SCN}^-]} = \frac{K_{s2} \beta [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeSCN}^{2+}]}$

soit $[\text{Ag}^+] = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$

\Rightarrow il reste une quantité infime de Ag^+ lorsque la coloration rose-saumoné apparaît.

On a alors à l'équivalence: $n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{SCN}^-} \text{ versés}$
 $= C_{\text{SCN}^-} \times V_{\text{eq}}$ dans V_0

AS) Dans $V_0 = 50 \text{ mL}$: $n_{\text{Ag}^+} = C_{\text{SCN}^-} V_{\text{eq}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Dans la solution de départ : $(n_{\text{Ag}^+})' = \frac{(V_s + V_1 + V_2)}{V_0} n_{\text{Ag}^+}$
 (et donc dans la masse
 m de l'ait)
 $= 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La quantité d'ions Ce^- contenus dans la masse m de l'ait est =

$$n_{\text{Ce}^-} = n_{\text{Ag}^+ \text{ introduit}} - n_{\text{Ag}^+ \text{ restant}}$$

$$= C_{\text{Ag}^+} V_1 - n'_{\text{Ag}^+}$$

$$n_{\text{Ce}^-} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

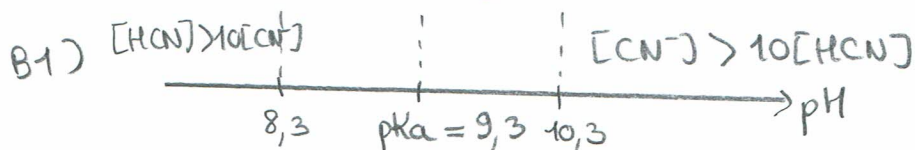
et $n_{\text{Ce}^-} = 32 \text{ mg}$ dans $6,33 \text{ g}$ de poudre

soit $505,4 \text{ mg}$ de Ce^- dans 100 g de poudre

\hookrightarrow résultat en accord avec l'indication de l'étiquette

B. Diagramme E-pH

(3)



B2). Pour $0 < \text{pH} < 1$, on considère l'espèce HCN.

• Réaction de précipitation: $\text{HCN} + \text{Ag}^+ = \text{Ag(CN)}_{(s)} + \text{H}^+$

• Constante d'équilibre: $K_{eq} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HCN}][\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}][\text{Ag}^+][\text{CN}^-]}$

$$= \frac{K_a}{K_{s4}} = \frac{10^{-9,3}}{10^{-15,9}} = 10^{6,6}$$

• pH de précipitation tel que: $K_{eq} = \frac{R_{précipitation}}{C_{CN} \times C_{Ag^+}}$

$$\Rightarrow \text{pH}_{précipitation} = \text{p}K_{eq} - \log C_{CN} - \log C_{Ag^+}$$

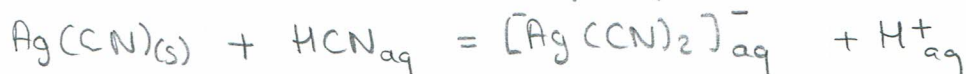
$$= -6,6 + 3 + 4$$

$$\boxed{\text{pH}_{précipitation} = 0,4 \in [0,1] = \text{pH}_1}$$

Valeur en accord avec le diagramme E-pH

B3). Pour $3 < \text{pH} < 4$, Ag(I) se trouve sous la forme d'un ion complexe $[\text{Ag(CN)}_2]^-_{aq}$ et le cyanure sous forme de HCN_{aq} et de $[\text{Ag(CN)}_2]^-_{aq}$

• Equation de dissolution du précipité:



• $K_{eq} = \frac{[\text{Ag(CN)}_2]^- [\text{H}^+]}{[\text{HCN}] [\text{Ag}^+]} \times \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{[\text{Ag(CN)}_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} \times \underbrace{\frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}}_{K_a} \times \underbrace{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]}_{K_{s4}}$

$$K_{eq} = \beta_2 K_a K_{s4} = 10^{+24,1 - 9,3 - 15,9}$$

$$\boxed{K_{eq} = 10^{-4,1}}$$

B4) pH de fin de précipitation tel que: $K_{eq} = \frac{R [\text{Ag(CN)}_2]^-_{aq}}{[\text{HCN}]_{aq}}$

avec $C_{CN^-} = [\text{HCN}] + 2 [\text{Ag(CN)}_2]^-$

et $[\text{Ag(CN)}_2]^- \simeq C_{Ag^+}$ car $[\text{Ag(CN)}_2]^-$ est la forme prédominante de Ag(I) pour $3 < \text{pH} < 4$

donc $[\text{HCN}] = C_{CN^-} - 2 C_{Ag^+}$

$$K_{eq} = \frac{K_c [Ag^+]}{[CN^-] - 2[Ag^+]} \text{ d'où } K = \frac{K_{eq} ([CN^-] - 2[Ag^+])}{[Ag^+]}$$

$$K = 6,4 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \underline{pH_2 = 3,2}$$

↳ concorde avec le diagramme

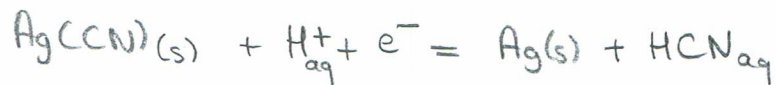
B5) Pour $pH < pH_1$: $Ag^+_{aq}/Ag(s)$



$$E = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log [Ag^+] = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log [Ag^+]$$

$$\underline{E = 0,56V} \text{ en accord avec le diagramme.}$$

B6) Pour $pH_1 < pH < pH_2$: $Ag(CN)_{aq}/Ag(s)$

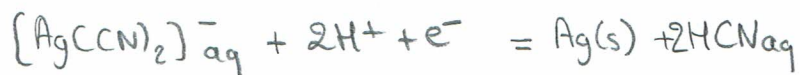


$$E = E^\circ_{Ag(CN)/Ag} + 0,06 \log \frac{K}{[HCN]}$$

$$= E^\circ_{Ag(CN)/Ag} - 0,06 \log [HCN] - 0,06 pH.$$

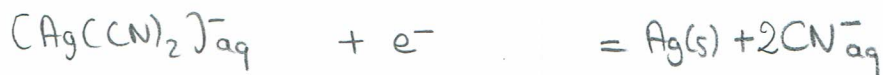
$$\Rightarrow \underline{\text{droite de pente } -0,06 V. \cdot pH^{-1}}$$

B7) Pour $pH_2 < pH < pK_a$: $[Ag(CN)_2]^-_{aq}/Ag(s)$

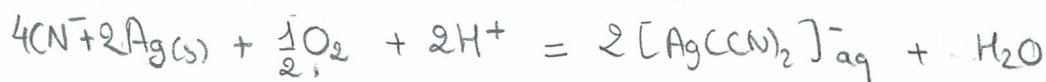
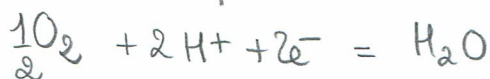


$$\Rightarrow \underline{\text{droite de pente } -0,12 V. \cdot pH^{-1}}$$

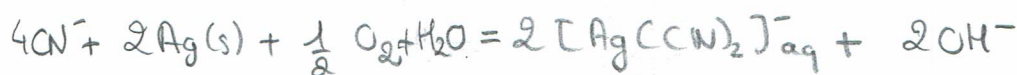
B8) Pour $pH > pK_a$: $[Ag(CN)_2]^-_{aq}/Ag(s)$



\Rightarrow droite horizontale car K n'intervient pas dans l'expression du potentiel de Nernst.

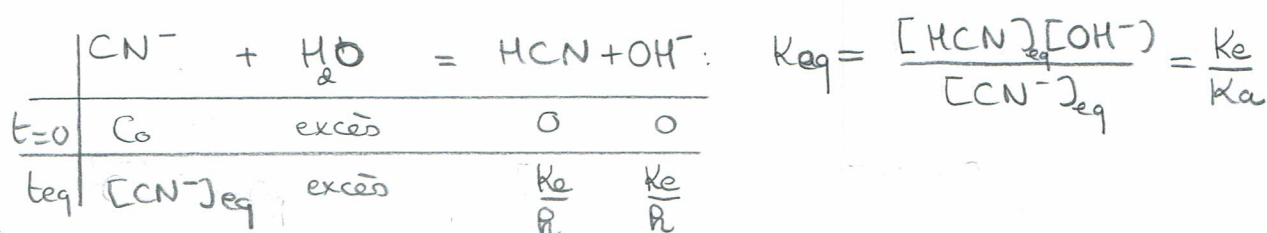


Gn est en milieu basique :



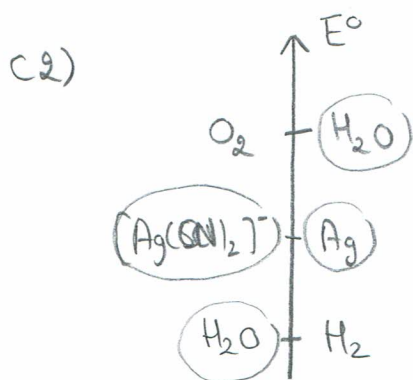
Réaction thermodynamiquement favorisée car O_2 et Ag ont des domaines disjointes.

C - Traitements de surface en cémentation : argentage et traitements des bains contenant des cyanures.



d'où $K_{eq} = \frac{K_e}{K_a} = \frac{K_e^2}{R^2 [\text{CN}^-]_{eq}}$ soit $\frac{1}{K_a} = \frac{K_e}{R^2 [\text{CN}^-]_{eq}}$

donc $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log [\text{CN}^-]_{eq}) = \underline{11,7}$



* Anode : oxydation.



car milieu basique



* Cathode : réduction



car milieu basique

(3) Anode soluble: l'oxydation consomme l'argent

(6)

\Rightarrow l'électrode d'argent est l'anode.

Lors d'une électrolyse, on fournit de l'énergie électrique pour réaliser une réaction thermodynamiquement non favorisée.

La réaction prépondérante sera la moins défavorisée



Conclusion = l'argent de l'anode va se déposer sur la cathode donc sur la pièce que l'on veut recouvrir d'argent.

(4) Durée de l'électrolyse:

On veut réaliser un dépôt d'argent de volume $V_{\text{Ag}} = S \times e$

soit une masse d'argent : $m_{\text{Ag}} = \rho_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}}$

ou une quantité de matière de : $n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}}$

Chaque atome d'argent formé nécessite la circulation d'un électron dans le circuit.

\Rightarrow la charge totale ayant circulé est : $n_{\text{Ag}} \times 5 = Q$

et $I = \frac{Q}{\tau}$ avec τ la durée de l'électrolyse si I constant

$$\text{donc } \tau = \frac{Q}{I} = \frac{n_{\text{Ag}} 5}{I} = \frac{m_{\text{Ag}} 5}{M_{\text{Ag}} I} = \frac{\rho_{\text{Ag}} S e 5}{M_{\text{Ag}} I}$$

$\tau = 162 \text{ s}$ avec un rendement de 100%

$$\Rightarrow \boxed{\tau_{\text{réel}} = \frac{100}{96} \times 162 = 169 \text{ s} \text{ pour un rendement de } 96\%}$$

$$\text{Énergie consommée : } E = U \times I \times \tau_{\text{réel}} = \underline{6,1 \text{ kJ}}$$