

DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSpÉ

calculatrice: autorisée

durée: 2 heures

Sujet

<u>L'argent</u>	2
I. <u>Structure électronique</u>	2
II. <u>Cristallographie</u>	3
III. <u>Solutions aqueuses</u>	4
IV. <u>Diagramme E-pCN de l'argent</u>	6
V. <u>Thermochimie</u>	8

L'argent

I. Structure électronique

Données:

Numéro atomique de l'argent :

$$Z_{Ag} = 47$$

1. Écrire la configuration électronique de l'argent dans son état électronique fondamental en suivant les règles habituelles. Justifier rapidement.
 2. En fait, l'argent présente une anomalie de remplissage et possède un seul électron de valence de type s . Donner la configuration électronique réelle de Ag dans son état fondamental. Énoncer la règle de remplissage qui n'est pas respectée et donner son nom. Proposer une explication à cette anomalie.
 3. En déduire, justifier avec précision, la position de l'élément dans le tableau périodique à 18 colonnes (on précisera le numéro de la ligne et de la colonne).
 4. Écrire la configuration électronique de l'ion Ag^+ dans son état électronique fondamental.
-

II. Cristallographie

Données :

Rayon métallique de l'argent :

$$r_{Ag} = 144 \text{ pm}$$

Constante d'Avogadro :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Masse molaire de l'argent :

$$M(Ag) = 107,87 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'argent métallique Ag cristallise dans un réseau compact cubique à faces centrées CFC.

On note a le paramètre de la maille (longueur d'une arête) et r_{Ag} le rayon de l'atome d'argent supposé sphérique .

5. Représenter soigneusement une maille de ce réseau CFC.
 6. Déterminer le nombre d'atomes par maille.
 7. Exprimer puis calculer le paramètre a de la maille CFC.
 8. Exprimer en fonction des données puis calculer la masse volumique ρ de l'argent .
-

III. Solutions aqueuses

Données à 25°C :

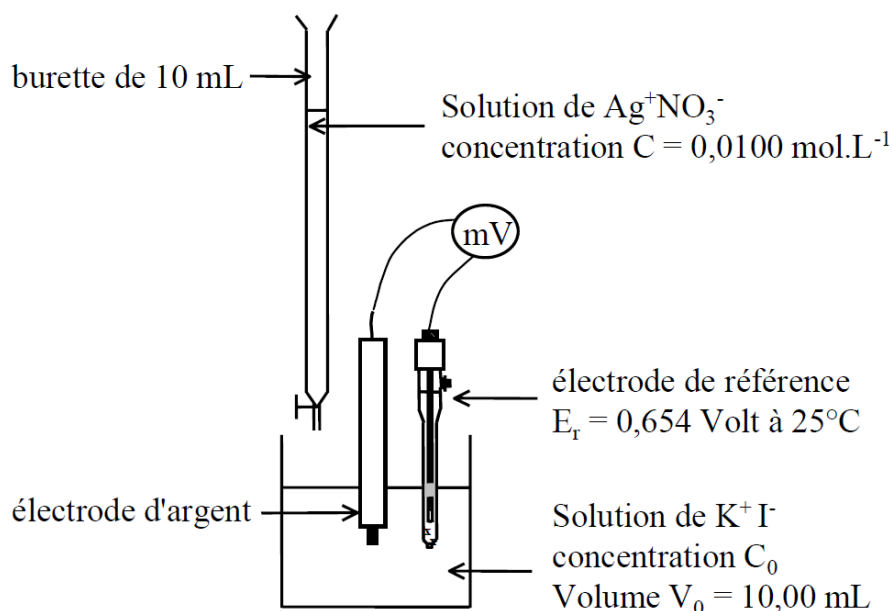
Potentiel standard : $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$

Produit de solubilité de l'iodure d'argent AgI : $K_s = 10^{-16}$

Constante de Nernst : $2,302 \frac{RT}{F} = 0,060 \text{ V}$

Volume d'une goutte versée avec la burette : $0,05 \text{ mL}$

L'argentimétrie est une technique analytique qui met à profit la faible solubilité dans l'eau des sels d'argent. Cette technique est particulièrement adaptée au dosage des iodures.



9. Écrire l'équation bilan de la réaction de formation du précipité d'iodure d'argent et l'expression littérale du produit de solubilité, K_s , de ce sel.

10. Exprimer et calculer la valeur de la solubilité de l'iodure d'argent dans l'eau pure à 25°C .

A 25°C le dosage potentiométrique suivant est réalisé en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode d'argent et l'électrode de référence ($\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_r$) en fonction du volume de solution titrante versée.

11. Montrer qu'une électrode d'argent qui plonge dans une solution contenant des ions Ag^{+} est une électrode indicatrice de la concentration en ion argent ($[\text{Ag}^{+}]$).

12. Sachant que le volume équivalent est de $6,20 \text{ mL}$, quelle est la concentration C_0 de la solution d'iodure de potassium ?

13. Montrer que, dès la première goutte de solution titrante versée, la précipitation de l'iodure

d'argent se produit.

14. Donner l'expression littérale et la valeur numérique de la différence de potentiel ΔE mesurée à l'équivalence.

15. Après avoir versé $6,15 \text{ mL}$ de solution titrante, calculer:

- L'expression littérale et la valeur numérique de la concentration molaire en ion I^- dans le bécher.
- La valeur de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes.

16. Après avoir versé $6,25 \text{ mL}$ de solution titrante, calculer:

- L'expression littérale et la valeur numérique de la concentration molaire en ion Ag^+ dans le bécher.
- La valeur de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes.

17. Expliquer pourquoi l'équivalence est facilement détectable avec précision.

IV. Diagramme E-pCN de l'argent

Données à 25°C :

Potentiels standards par rapport à l'électrode normale à hydrogène :

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)) = 0,80\text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$$

$$E^\circ([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}(s)) = -1,26\text{ V}$$

Produit de solubilité du cyanure d'argent $\text{AgCN}(s)$:

$$K_s = 10^{-16}$$

Constante de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:

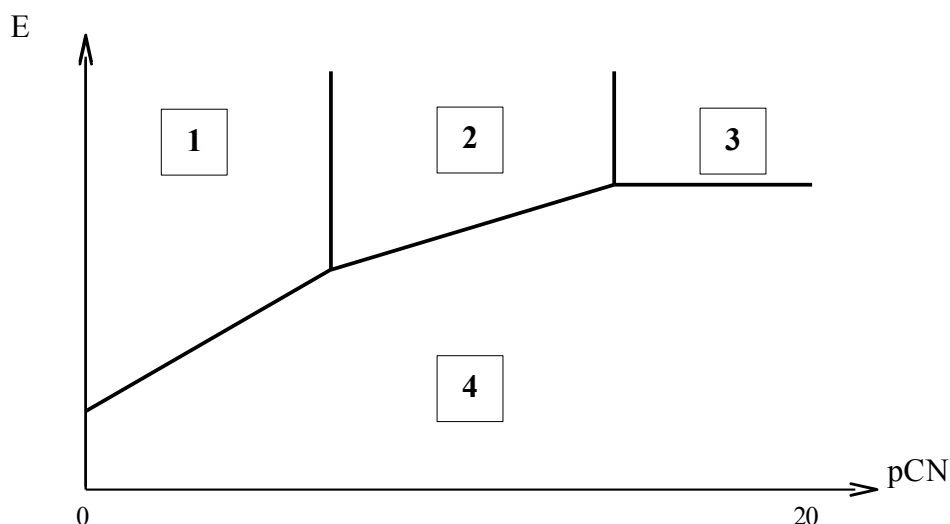
$$\beta_2 = 10^{21,1}$$

Constante de Nernst :

$$2,302 \frac{RT}{F} = 0,060\text{ V}$$

18. En présence d'ions cyanure CN^- , l'ion argent forme le complexe : $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Calculer le potentiel standard du couples : $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}$ (noté E°').

Le diagramme $E-p\text{CN}$ de l'argent est un analogue des diagrammes $E-p\text{H}$. Il est adapté à l'étude de phénomènes engageant l'argent ou ses ions en milieu cyanuré (CN^-). En abscisse figure la valeur de $p\text{CN} = -\log[\text{CN}^-]$. La concentration de tracé est prise égale à $c_{\text{tra}} = 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$. La température est fixée à 25°C .



19. Identifier chacune des espèces présentes dans le diagramme. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (existence ou prédominance) en justifiant succinctement. On raisonnera par analogie avec les diagrammes potentiel-pH.

20.Déterminer l'équation des frontières qui entourent le domaine de $AgCN(s)$.

21.Déterminer l'équation des deux autres frontières.

On cherche à utiliser le diagramme pour comprendre le procédé d'extraction de l'argent métallique des minerais. On opère pour une valeur fixée $[CN^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (et $pH = 11$), on injecte du dioxygène sous la pression de $0,2 \text{ bar}$.

22.Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple $O_2(g)/H_2O$. Que se passe-t-il au contact de l'argent ? Justifier succinctement en utilisant le diagramme puis proposer une équation de la réaction.

23.Du zinc métallique en poudre est ensuite ajouté à la solution. Écrire l'équation-bilan de la réaction . Cette réaction est-elle quantitative ? (On justifiera sans calcul). Conclure.

V. Thermochimie

Données sous 1 bar:

Enthalpies de fusion :

$$\text{plomb :} \quad \Delta H^\circ_{\text{fus}} = 5,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{oxyde de plomb :} \quad \Delta H^\circ_{\text{fus}} = 11,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

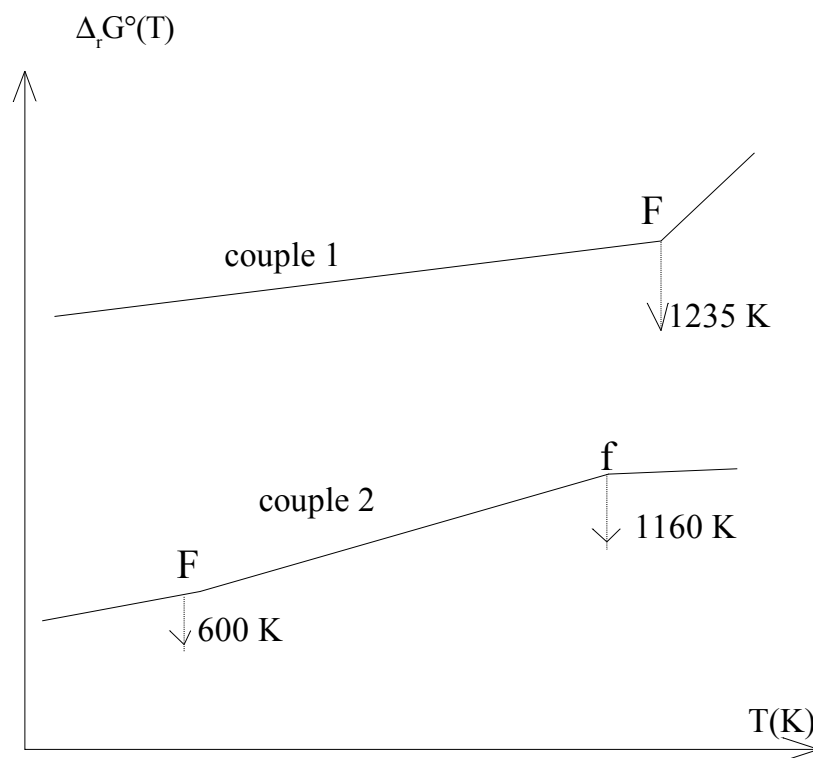
L'un des principaux minerais d'argent est le sulfure d'argent Ag_2S . Il est mélangé en petite quantité à du sulfure de plomb PbS . Dans la dernière opération métallurgique appelée coupellation, on chauffe un alliage " plomb-argent " en présence de dioxygène afin de récupérer l'argent.

Les couples concernés sont les suivants:

couple 1 : $\text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}$

couple 2 : PbO / Pb .

On donne le diagramme d'Ellingham pour les deux couples.



24. Rappeler ce qu'est l'approximation d'Ellingham.

25. Écrire les équations des réactions (1) et (2) d'oxydation de l'argent et du plomb respectivement rapportées à une mole de dioxygène.

26. On distingue, sur les tracés des couples (1) et (2), des points notés « F » et « f ». Expliquer comment l'on peut déterminer si il s'agit des points de fusion des métaux ou des points de fusion de leurs oxydes, uniquement par une comparaison des coefficients directeurs des tracés avant et après fusion. Justifier la réponse soigneusement.

On donne pour les réactions (1) et (2), dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, les expressions des enthalpies libres standard de réaction dans le domaine de température précisé.

$$298\text{ K} < T < 1235\text{ K} \quad \Delta_r G^\circ_1 = -62,0 + 0,132 T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$1235\text{ K} < T < 1380\text{ K} \quad \Delta_r G^\circ_1 = -107 + 0,169 T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$298\text{ K} < T < 600\text{ K} \quad \Delta_r G^\circ_2 = -438 + 0,202 T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

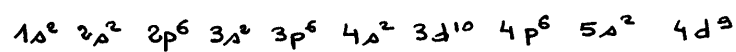
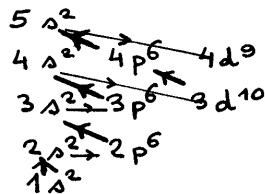
27. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_2$ en fonction de la température absolue $T(\text{K})$ pour une température inférieure à 1380 K . On précisera les intervalles de température à considérer.

28. Prévoir à partir de quelle température il y a décomposition de l'oxyde d'argent (l'argent est alors stable) dans l'air sec sous une pression de 1 bar ($P_{\text{O}_2, \text{gaz}} = 0,2\text{ bar}$). Faire de même dans le cas du plomb.

29. Lors de la coupellation, l'alliage "Pb-Ag" est donc chauffé à haute température en atmosphère oxydante. Justifier le procédé. A quelle température minimum T_{\min} faut-il opérer ?

RéponsesStructure électronique

- 1) En utilisant les règles habituelles (Pauli, Klechkowsky, Hund) on peut prévoir pour l'argent :



couches 1, 2, 3 pleines
 couche 4 : $4s^2 4p^6 4d^9$
 couche 5 : $5s^2$

Ag en $4d^9 5s^2$

- 2) En fait :

Ag en $4d^{10} 5s^1$

donc exception à la règle de Klechkowsky

(remplissage à $(n+l)$ croissant et en cas d'égalité de $(n+l)$, à n croissant)

en lien avec la stabilité particulière pour une sous-couche pleine ou à demi pleine.

(dans $4d^{10} 5s^1$

$4d$: plein

$5s$: à moitié plein)

- 3) ligne :

rappel : ligne 1 : $1s^2$

2 : $2s^2$

$2p^6$

3 : $3s^2$

$3p^6$

4 : $4s^2$

$3d^{10}$

$4p^6$

5 : $5s^2$

$4d^{10}$

$5p^6$

Ag dans la ligne 5

colonne :

$$5s^1 \quad 4d^{10}$$

$$\text{donc } 1 + 10 = 11$$

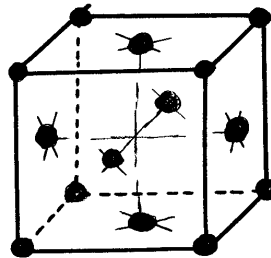
Ag dans la colonne 11

4) Ag^+

Ag^+ en $4d^{10} \quad 5s^0$

Cristallographie

5) maille CFC



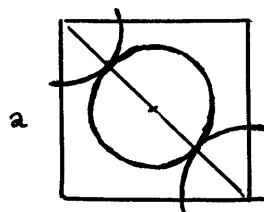
6) atomes par maille

$$N = 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \times \left(\frac{1}{2}\right)$$

\uparrow
sommets
communs à
8 mailles

\uparrow
face
commune à
2 mailles

$N = 4$

7) Le contact se fait selon la diagonale d'une face

donc $a\sqrt{2} = 4 r_{Ag}$

$$a = 2\sqrt{2} r_{Ag}$$

A.N. $= 2\sqrt{2} \cdot 144 \cdot 10^{-12}$

$$a = 407 \text{ pm}$$

8)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

avec $V = a^3$
 $= 16\sqrt{2} r_{Ag}^3$

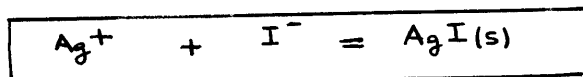
avec $m = N m_{Ag}$
 $= N \frac{M(Ag)}{N_A}$

$$\rho = N \frac{M_{Ag}}{N_A} \frac{1}{16\sqrt{2} r_{Ag}^3}$$

A.N. $= 4 \frac{107,87 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{1}{16\sqrt{2} (144 \cdot 10^{-12})^3}$

$$\rho = 10,6 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

Solutions
aqueuses



9)

Le K_s est la constante de la réaction inverse

$$K_s = [Ag^+] [I^-]$$

10) Si dans un litre de solution, s mol de AgI sont dissoutes, on obtient s mol de Ag^+ et s mol de I^-

$$K_s = s \cdot s$$

$$s = \sqrt{K_s}$$

A.N.

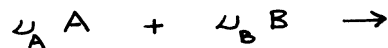
$$s = 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$$

11) On aura

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

Si on connaît E , on peut donc en déduire $[\text{Ag}^+]$

12) Cas d'un dosage

à l'équivalence : (n : nombre de moles)

$$\frac{n_A}{\nu_A} = \frac{n_B}{\nu_B}$$

Ici les coefficients stœchiométriques sont identiques, donc à l'équivalence

$$n_{\text{I}^-} = n_{\text{Ag}^+}$$

$$C_0 V_0 = C V_e$$

$$C_0 = C \frac{V_e}{V_0}$$

$$\text{A.N.} = 0,01 \frac{6,2}{10}$$

$$C_0 = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

13)

moles initial

dans

$$V = (V_0 + \text{volume goutte})$$

$$= 10,05 \cdot 10^{-3}$$

 $C \times \text{volume goutte}$

$$\underbrace{0,01 \times 0,05 \cdot 10^{-3}}_{0,5 \cdot 10^{-6}}$$

 $C_0 \times V_0$

$$\underbrace{6,2 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3}}_{62 \cdot 10^{-6}}$$

concentrations initiales

$$4,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$6,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On détermine le quotient de la réaction Q au départ (avec $Q = 1/Q_0$, Q_0 quotient de la réaction inverse). Il y a réaction si on a $Q < K$ soit $\frac{1}{Q_0} < \frac{1}{K_s}$ ou $Q_0 > K_s$

$$Q_0 = [\text{Ag}^+]_0 [\text{I}^-]_0$$

$$= 4,98 \cdot 10^{-5} \times 6,17 \cdot 10^{-3}$$

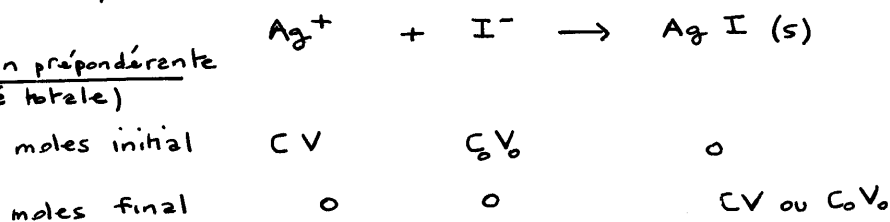
$$Q_0 = 3,07 \cdot 10^{-7}$$

$$Q_0 > K_s (10^{-16})$$

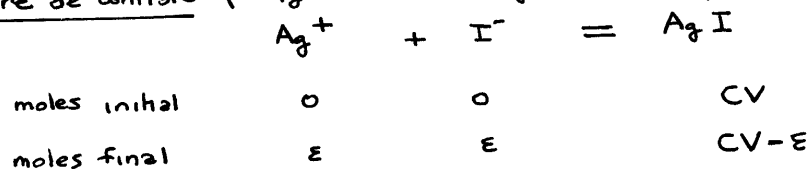
il y a donc réaction et apparition de précipité dès le départ.

14) A l'équivalence

R.P.
(réaction prépondérante
supposée totale)



équilibre de contrôle (AgI donne Ag^+ et I^- , lire de droite à gauche)



A l'équilibre

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = \varepsilon$$

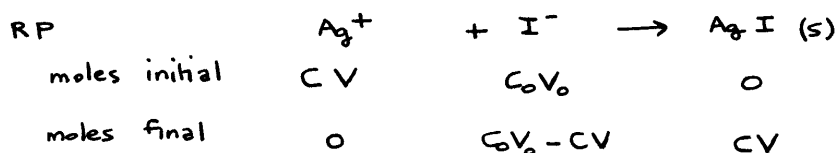
donc

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,06}{1} \log [\text{Ag}^+] \\ &= 0,800 + 0,06 \log 10^{-8} \\ &= 0,32 \text{ V} \end{aligned}$$

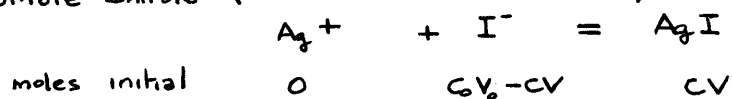
$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ref}}$$

$$\Delta E = -0,334 \text{ V}$$

15) • Une goutte avant l'équivalence :



équilibre contrôle (lire de droite à gauche)



$$\Delta E = 0,523 - 0,654$$

$$\Delta E = -0,125 \text{ V}$$

17) Le saut à l'équivalence est très net sur 2 gouttes.

$$\Delta E = -0,125 - (-0,543)$$

$$\Delta E_{\text{saut}} = 0,418 \text{ V}$$

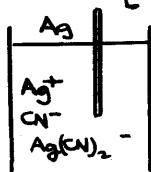
L'équivalence est donc facilement détectable.

Diagramme E-pCN de l'argent



avec

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$$



Ecrivons le potentiel redox de la solution



$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{\beta_2 [\text{CN}^-]^2} \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)} - 0,06 \log \beta_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} \end{aligned}$$



$$E = E^\circ_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}(s)} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

La comparaison entre les deux donne :

$$E'^{\circ} \text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}(s) = E^{\circ} \text{Ag}^+ / \text{Ag}(s) - 0,06 \log \beta_2$$

$$\text{A.N.} \quad \quad \quad = 0,80 \quad - 0,06 \log 10^{21,1}$$

$$E'^{\circ} \quad \quad \quad = -0,466 \text{ V}$$

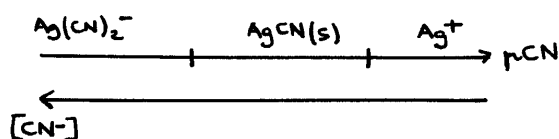
19) diagramme primitif :

→ nombre d'oxydation de Ag

I dans : Ag^+ , $\text{AgCN}(s)$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

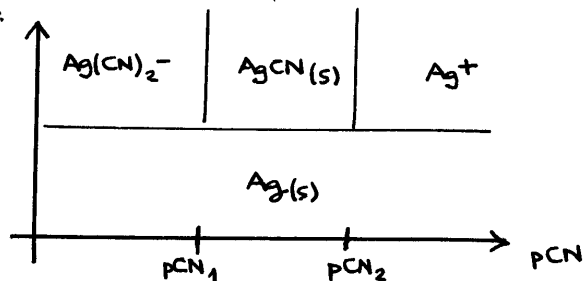
0 dans : $\text{Ag}(s)$

→ en remarquant que plus $[\text{CN}^-]$ est grand, plus pCN est petit



finallement :

n.o.

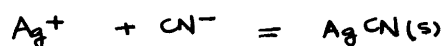


- | | | |
|---|---|----------------------------|
| 1 | : | $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ |
| 2 | : | $\text{AgCN}(s)$ |
| 3 | : | Ag^+ |
| 4 | : | $\text{Ag}(s)$ |

20) frontière 3-2

ou pCN de début de précipitation de AgCN

•



$$K_s = [Ag^+] [CN^-]$$

$$[CN^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]}$$

$$pCN = pK_s - p[Ag^+]$$

- convention de frontière :

$$[Ag^+] = c_{tra}$$

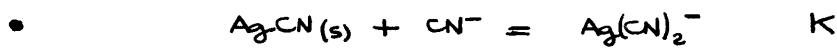
$$pCN_2 = pK_s - pC_{tra}$$

$$A.N. \quad = 16 - 2$$

$$pCN_2 = 14$$

frontière 2-1

ou pCN de fin de redissolution de AgCN



détermination de K

$$K = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]} = \frac{[Ag(CN)_2^-] [Ag^+] [CN^-]^2}{[CN^-] [Ag^+] [CN^-]^2}$$

$$K = \beta_2 K_s = 10^{21,1} 10^{-16} = 10^{5,1}$$

$$[CN^-] = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{K}$$

$$pCN = p[Ag(CN)_2^-] - pK$$

- convention de frontière

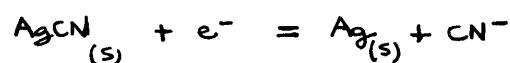
$$[Ag(CN)_2^-] = c_{tra}$$

$$pCN_1 = pC_{tra} - pK$$

$$A.N. \quad = 2 + 5,1$$

$$pCN_1 = 7,1$$

frontière 2-4



on peut écrire :

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \\ = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)} + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{CN}^-]}$$

$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)} - 0,06 \log K_s + 0,06 \text{ pCN}$$

A.N. $= 0,80 - 0,06 \times 16 + 0,06 \text{ pCN}$

$$E_{\text{frontière}} = -0,16 + 0,06 \text{ pCN}$$

2) Pour les deux autres frontières, on peut travailler par continuité ou non.

frontière 3-4 $E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$

$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)} - 0,06 \text{ pCN}_2$$

A.N. $= 0,80 - 0,06 \times 2$

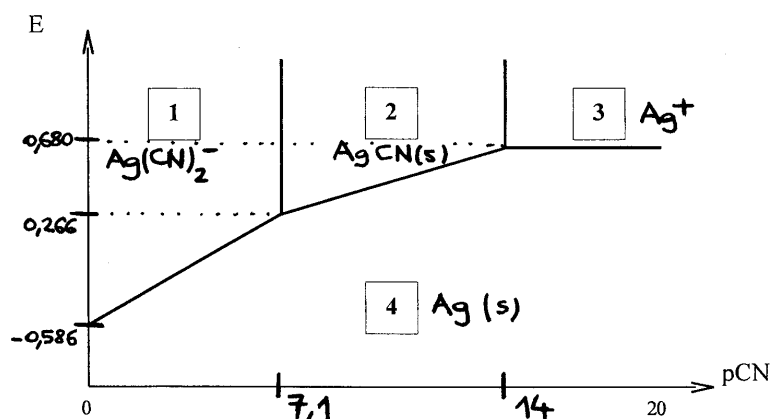
$$E_{\text{frontière}} = 0,68$$

frontière 1-4 $E = E'^{\circ}_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}(s)} + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$

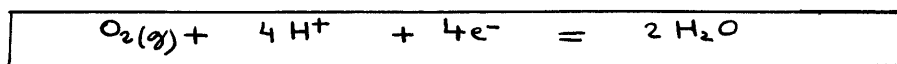
$$E_{\text{frontière}} = E'^{\circ} - 0,06 \text{ pCN}_2 + 0,12 \text{ pCN}$$

A.N. $= -0,466 - 0,06 \times 2 + 0,12 \text{ pCN}$

$$E_{\text{frontière}} = -0,586 + 0,12 \text{ pCN}$$



22)



$$E = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} [\text{H}_3\text{O}^+]^4 \right)$$

$$E = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + 0,015 \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) - 0,06 \text{ pH}$$

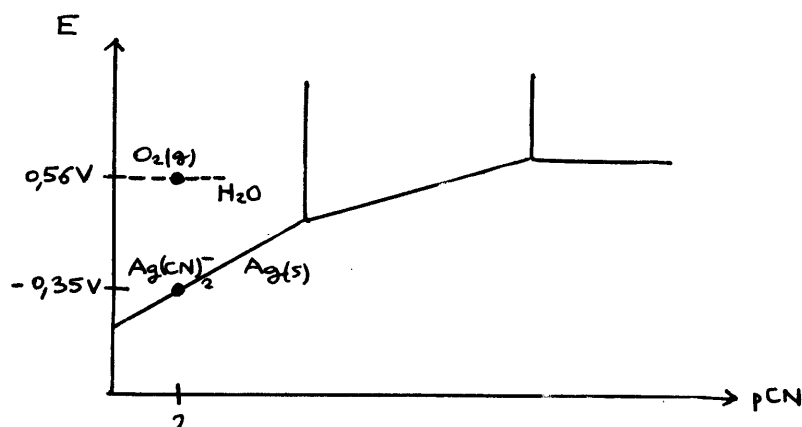
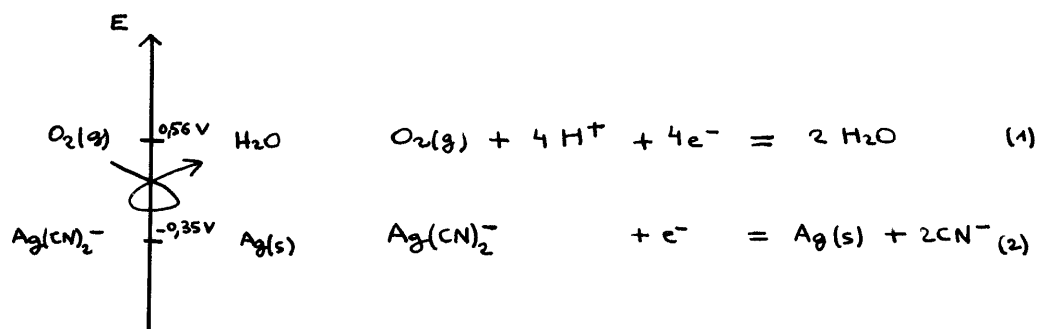
A.N.

$$= 1,23 + 0,015 \log \frac{0,2}{1} - 0,06 \times 11$$

$$E/V = 0,56 \text{ V}$$

De plus,

$$\text{pCN} = 2$$

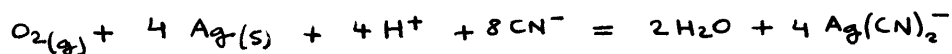
d'après le diagramme, à $\text{pCN} = 2$ 

O_2 et $\text{Ag}(\text{s})$ sont dans des domaines disjointes.

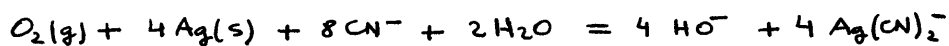
$\text{O}_2(\text{g})$ va oxyder $\text{Ag}(\text{s})$ en $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ soluble.

La réaction est quasi totale (cf ΔE "grand")

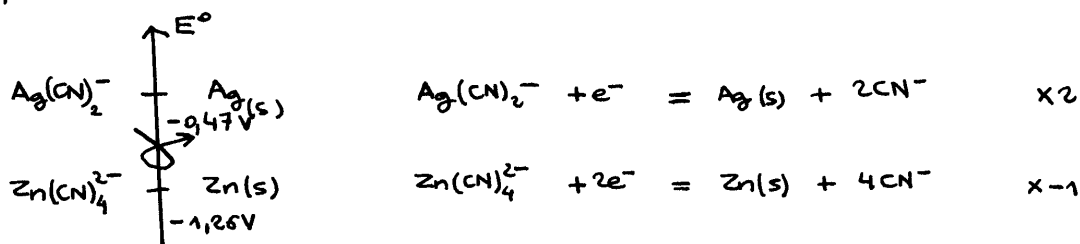
Ecriture de la réaction : (1) - 4 x (2)



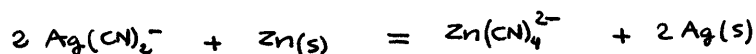
soit avec des HO^- (cf $\text{pH} = 11$)



23) En se contentant des simples potentiels standard pour prévoir la réaction :



on peut prévoir la réaction :



L'écart entre les E° est important. La réaction peut être considérée comme quantitative.

On récupère donc $\text{Ag}(\text{s})$.

Thermochimie

24) L'approximation d'Ellingham consiste à faire

$$\Delta_r C_p^\circ = 0$$

Alors, en l'absence de changements d'état :

$$\Delta_r H^\circ \text{ est indépendant de } T$$

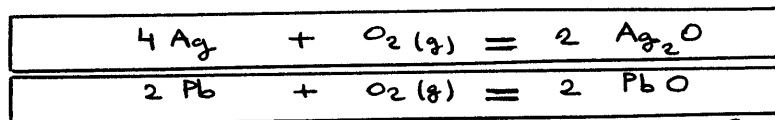
$$\Delta_r S^\circ \text{ est indépendant de } T$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \text{ est une fonction affine de } T$$

remarque :

Ceci revient à supposer que l'important au niveau therm. est la modification des liaisons et de la géométrie des molécules (mais que le correctif dû à l'agitation thermique est négligeable).

25)



(l'état physique des métaux et des oxydes dépend de la température - voir suite du sujet -)

26)

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

La pente est $(-\Delta_r S^\circ)$ avec :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{oxyde}} S^\circ_{\text{oxyde}} - \sum_{\text{metal}} S^\circ_{\text{metal}} - S^\circ_{\text{O}_2}$$

de plus pour un composé :

$$S^\circ_{(\text{gaz})} > S^\circ_{(\text{liquide})} > S^\circ_{(\text{solide})}$$

En F

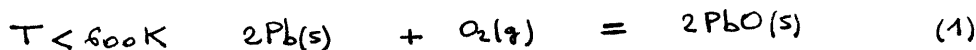
la pente augmente

 $\Delta_r S^\circ$ diminuedonc fusion du métal (S°_{metal} augmente)En F

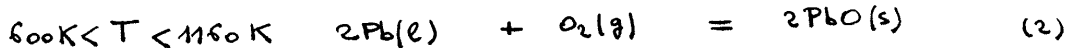
la pente diminue

 $\Delta_r S^\circ$ augmentedonc fusion de l'oxyde (S°_{oxyde} augmente)

27) Couple PbO/Pb entre 298 K et 1380 K



$\Delta_r G^\circ_{(1)} = -438 + 0,202 T$ $/\text{kJ.mol}^{-1}$



on étudie



$$\Delta_r G^\circ_{(1\text{bis})} = \Delta_r H^\circ_{\text{fus}} - T \Delta_r S^\circ_{\text{fusion}}$$

$$= \Delta_r H^\circ_{\text{fus}} - T \frac{\Delta_r H^\circ_{\text{fus}}}{T_{\text{fusion}}}$$

$$= 5,1 - T \frac{5,1}{600}$$

$$= 5,1 - 0,0085 T$$

$$\text{ou } (2) = (1) - 2 \times (1\text{bis})$$

$$\Delta_r G_{(2)}^\circ = \Delta_r G_{(1)}^\circ - 2 \times \Delta_r G_{(1\text{bis})}^\circ$$

$$\Delta_r G_{(2)}^\circ = -448,2 + 0,219 T$$

$$/\text{kJ.mol}^{-1}$$



on étudie



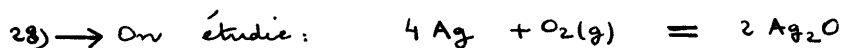
$$\begin{aligned} \Delta_r G_{(2\text{bis})}^\circ &= \Delta_r H_{\text{fus}}^\circ - T \Delta S_{\text{fus}}^\circ \\ &= \Delta_r H_{\text{fus}}^\circ - T \frac{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ}{T_{\text{fusion}}} \\ &= 11,7 - T \frac{11,7}{1160} \\ &= 11,7 - 0,0101 T \end{aligned}$$

$$\text{ou } (3) = (2) + 2 \times (2\text{bis})$$

$$\Delta_r G_{(3)}^\circ = \Delta_r G_{(2)}^\circ + 2 \times \Delta_r G_{(2\text{bis})}^\circ$$

$$\Delta_r G_{(3)}^\circ = -424,8 + 0,1988 T$$

$$/\text{kJ.mol}^{-1}$$



L'affinité est

$$\begin{aligned} A &= - \left(\Delta_r G_1^\circ(T) + RT \ln \frac{1}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)} \right) \\ &= - \Delta_r G_1^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \end{aligned}$$

On veut que Ag_2O se décompose donc on résout $A < 0$

$$A < 0$$

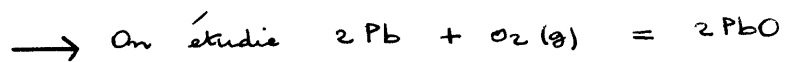
$$\Delta_r G_1^\circ(T) - RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) > 0$$

• on suppose $T < 1235 \text{ K}$ (Ag et Ag_2O sont solides)

$$-62,0 + 0,132 T - 8,31 T \cdot 10^{-3} \ln 0,2 > 0$$

$$T > 426,5 \text{ K}$$

• inutile donc de résoudre pour $1235 \text{ K} < T < 1380 \text{ K}$



on trouve $\Delta G > 0$ dans tout le domaine de température proposé.

Pas de solution qui rende Pb stable.

2g) Il faut choisir le domaine de température avec

→ Ag stable ($T > 1235\text{ K}$)

→ PbO et Ag dans un état physique différent :
l'un liquide et l'autre solide, ce qui permettra
de les séparer

$$1160\text{ K} < T < 1235\text{ K}$$

Ag solide

PbO liquide
