

Des histoires d'Argent

Partie à dominante chimie – proposition de corrigé

I L'argent, atome, corps simple, dans un alliage

1. Le cobalt est dans la quatrième période et neuvième colonne (bloc d). Sa configuration électronique dans son état fondamentale est donc celle du gaz rare qui précède, argon, à laquelle on rajoute les électrons de valence.

On en déduit ainsi,

Co : $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ - ($Z = 27$)

Et de même, tout en tenant compte de la règle de Hund (une sous-couche à moitié remplie conduit à une configuration de spin maximal, ce qui lui confère une certaine stabilité) on en déduit :

Ag: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ - ($Z = 47$)

Au : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ - ($Z = 79$)

Pb: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ - ($Z = 82$)

Electrons de valence : électrons sur la dernière couche électronique et ceux sur les couches inférieures en cours de remplissage

Co : $3d^7 4s^2$

Ag : $5s^1$

Au : $6s^1$

Pb : $6s^2 6p^2$

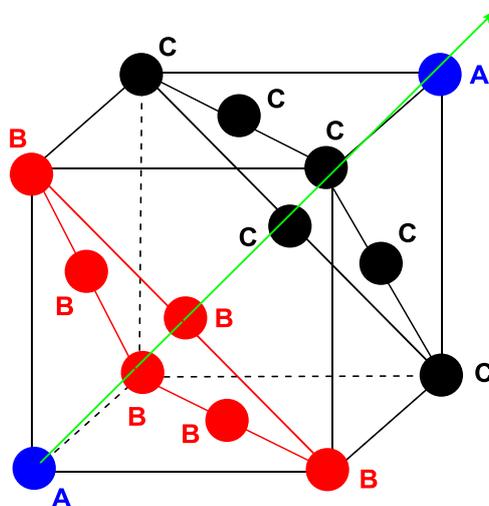
Les métaux sont des réducteurs donc ils peuvent perdre leurs électrons de valence pour arriver jusqu'à la configuration électronique du gaz rare qui précède.

Ag comme Au : NO = +I

Pb : NO compris entre 0 et +IV et les plus probables sont +II et +IV

2. L'élément cuivre est situé : période 4 et colonne 11 - ($Z = 29$).

3. La maille conventionnelle du réseau cfc est représentée ci-dessous. **Un atome est placé à chaque sommet (commun à huit mailles) et un atome au centre de chaque face (commun à deux mailles) du cube.**



La **coordination de l'argent est 12** dans cette structure compacte puisque chaque atome a six voisins dans un plan réticulaire et 3 dans un plan au-dessus, 3 dans un plan au-dessous. Les plans

réticulaires correspondent aux plans de tassement maximal visualisés sur la maille ci-dessus (sphères de même couleur).

Pour déterminer le lien entre le paramètre de maille et le rayon métallique, on utilise le fait que, pour la structure cfc, les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face (il y a tangence dans un plan réticulaire) : $a\sqrt{2} = 4 R_{Ag}$.

Ainsi, $R_{Ag} = 1/4 a\sqrt{2} = 408,6/4\sqrt{2} = 144,5 \text{ pm}$

C'est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale mais légèrement supérieur.

4.

$$\rho_{Ag} = ZM(Ag)/(Na \cdot a^3) = 4 \cdot (107,9)/(6,0210^{23} \cdot (408,6 \cdot 10^{-12})^3) = 10,5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = 10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

La valeur numérique obtenue est en accord avec la valeur expérimentale.

5. On peut s'attendre à un alliage de substitution. Un atome d'Argent remplace un atome d'Au, sans changement de structure. Cela est possible car les deux éléments sont dans la même colonne de la classification périodique et les rayons atomiques de chaque atome sont très proches (ici quasi égaux à 144 pm)

6. Courbe du haut : Liquidus (solidification commençante)

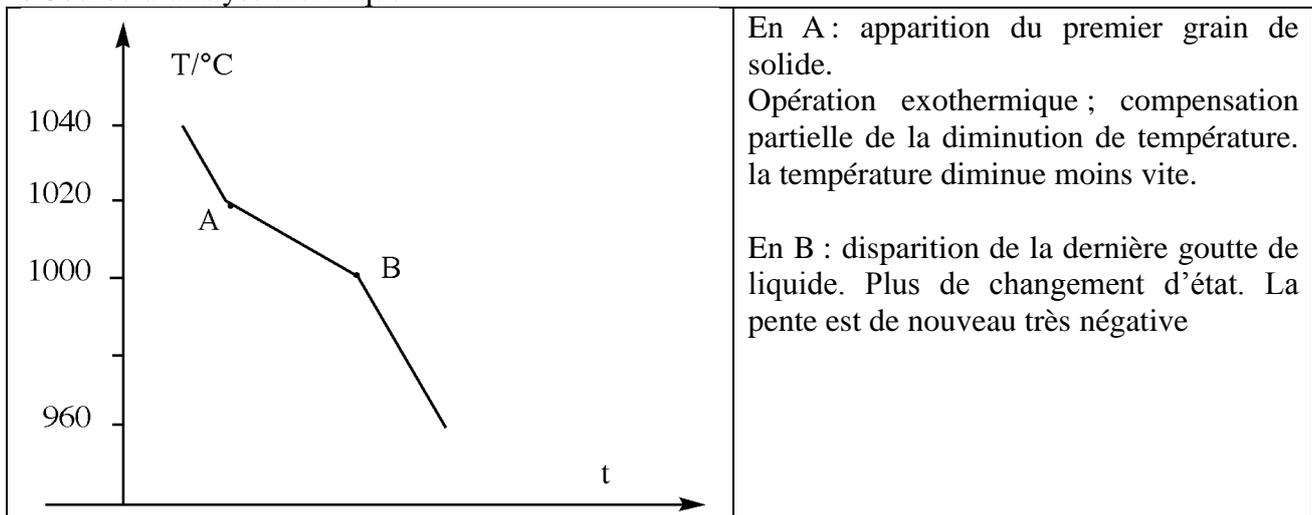
Courbe du bas : Solidus (liquéfaction commençante)

Portion I : 1 phase solide contenant de l'Ag et de l'Au.

Portion II : 2 phases, solide (Ag,Au)+ liquide (Ag,Au)

Portion III : 1 phase liquide contenant de l'Ag et de l'Au.

7. Courbe d'analyse thermique



8. A 1010°C, il y a deux phases en présence : un solide contenant Au et Ag composition $x_S(Ag) = 0,40$ et une phase liquide contenant de Au et Ag $x_L(Ag) = 0,6$.

En appliquant le théorème des moments chimiques à l'aide de l'échelle de fractions molaires :

$$n_S/n_L = (60-50)/(50-40) = 1 \text{ et } n_S + n_L = 2 \cdot 100 / (M(Ag) + M(Au)) = 2 \cdot 0,33 = 0,66$$

$$n_S = 0,33 \text{ mol} = n_L$$

$$m_S = n_S(Ag) \cdot M(Ag) + n_S(Au) \cdot M(Au) = 0,33 \cdot 0,4 \cdot 107,9 + 0,33 \cdot (1-0,4) \cdot 197 = 53,25 \text{ g}$$

$$m_L = 46,75 \text{ g}$$

II. obtention du métal; recyclage.

9. $4 \text{Ag(s)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{Ag}_2\text{O(s)}$ (1) valable pour $T < 1235 \text{ K}$ (au-delà Ag est liquide)
 $2 \text{Pb(s)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{PbO(s)}$ (2) valable pour $T < 588 \text{ K}$ (au-delà Pb est liquide)

10. $\Delta_r G_1(T) = \Delta_r G_1^\circ(T) + RT \ln Q_r = \Delta_r G_1^\circ(T) - RT \ln(p(\text{O}_2)/p^\circ) = \Delta_r G_1^\circ(T) - Y$
 $\Delta_r G_1(T) = \Delta_r G_1^\circ(T) - Y$

A l'équilibre, $\Delta_r G_1(T) = 0$ donc $\Delta_r G_1^\circ(T) = Y$

Ainsi, la droite d'Ellingham représente l'état d'équilibre du système c'est-à-dire l'ensemble des points du diagramme caractérisant un système où coexistent les deux solides Ag(s) et Ag₂O(s), en présence de dioxygène.

11. Les ruptures de pentes correspondent à un changement d'état. Au point **A**, l'argent passe de l'état solide à l'état liquide. Au point **B**, Ag₂O passe de l'état solide à l'état liquide.

12. La pression partielle du dioxygène à l'air libre est $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$. (cf composition de l'air)
à $T = 500 \text{ K}$,

$$\Delta_r G_1^\circ(500) = Y_1 = -62,2 \cdot 10^3 + 132,4 \cdot 500 = -62,2 \cdot 10^3 + 53,0 \cdot 10^3 = 4,10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_1(500) = \Delta_r G_1^\circ(500) - Y = 4,10^3 - 8,314 \cdot 500 \ln(0,2) = 4,10^3 + 6690$$

$$\Delta_r G_1(500) = + 10690 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^\circ(500) = Y_2 = -448,4 \cdot 10^3 + 219 \cdot 500 = -448,4 \cdot 10^3 + 87,6 \cdot 10^3 = -338,9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2(500) = \Delta_r G_2^\circ(500) - Y = -338,9 \cdot 10^3 - 8,314 \cdot 500 \ln(0,2) = -338,9 \cdot 10^3 + 6690$$

$$\Delta_r G_2(500) = -332,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A $T = 500 \text{ K}$, $\Delta_r G_1 > 0$ et $\Delta_r G_2 < 0$ donc **la réactions d'oxydation du plomb a lieu sans que l'argent soit oxydé .Le processus de coupellation peut avoir lieu à cette température.,**

13. $\text{AgCl(s)} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ $K^\circ = \beta \cdot K_s = 2,9 \cdot 10^3$

14. $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq}) + e^- = \text{Ag(s)} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$

$$E = E^\circ(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq})/\text{Ag(s)}) + 0,06 \log([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \cdot C^\circ / [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2)$$

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- = \text{Ag(s)}$

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}) + 0,06 \log([\text{Ag}^+]/C^\circ)$$

$$E^\circ(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq})/\text{Ag(s)}) + 0,06 \log([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \cdot C^\circ / [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2) = E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}) + 0,06 \log([\text{Ag}^+]/C^\circ)$$

$$E^\circ(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq})/\text{Ag(s)}) = E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}) + 0,06 \log\{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 / ([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \cdot (C^\circ)^2)\}$$

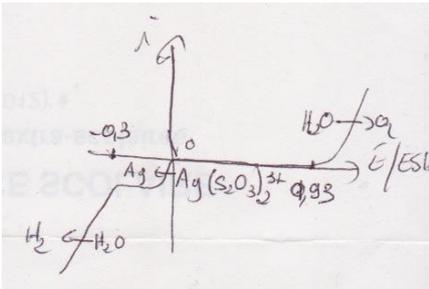
$$E^\circ(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq})/\text{Ag(s)}) = E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}) - 0,06 \log(\beta)$$

$$E^\circ(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq})/\text{Ag(s)}) = 0,80 - 0,06 \log(2,9 \cdot 10^3) = -0,008 \text{ V}$$

Il faut faire une réduction de Ag(I) en Ag(0)

15. A $\text{pH} = 5$ $E_{\text{eq}}(\text{O}_2\text{(g)}/\text{H}_2\text{O(l)}) = 1,23 - 0,3 = 0,93 \text{ V}$; de même $E_{\text{eq}}(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{(gaz)}) = -0,3 \text{ V}$;
A ces potentiels on aura en oxydation et en réduction les murs du solvant.

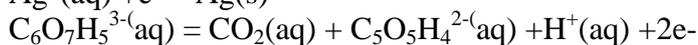
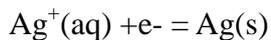
Le complexe de l'argent sera réduit vers 0 V, avec palier de diffusion. D'où l'allure de la courbe i/E :



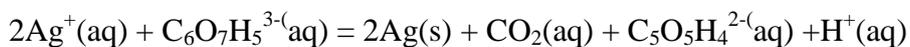
Conditions expérimentales délicates : si on ne veut pas que la réduction de l'eau concurrente fasse chuter le rendement faradique.

III. Formation de nanoparticules et applications

16. On a les deux demi-équations rédox suivantes :



D'où l'équation globale :



A $\text{pH} > 8$, $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E(\text{ADE}^{2-}(\text{aq}), \text{CO}_2(\text{aq})/\text{Cit}^{3-}(\text{aq}))$, la transformation est quantitative.

$$E_{\text{cit}} = E^\circ - 0,03\text{pH} + 0,03 \log\left[\frac{\text{C}_5\text{O}_5\text{H}_4^{2-}}{\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5^{3-}}\right] + 0,03\log\left[\frac{p(\text{CO}_2)}{p^\circ}\right]$$

On voit que le potentiel du réducteur diminue lorsque le pH augmente. La transformation est de plus en plus quantitative si pH augmente.

17. Les groupements carboxylates des citrates sont des donneurs de doublets et vont complexer les atomes d'argent en surface; cela va stabiliser les nanoparticules d'argent et limiter leur taille.

18. La cinétique est plus rapide en milieu basique à $\text{pH} = 11$. La thermodynamique plus favorable. De plus, au vu des valeurs de pK_a , l'acide citrique est complètement déprotonné au-delà de $\text{pH} = 6,4 + 1 = 7,4$: et la stabilisation plus importante par les COO^- . Les nanoparticules produites sont sphériques. (Ligands tridimensionnels (tripodes) dans l'espace.)

A $\text{pH} = 5,6$, la cinétique est lente. La thermodynamique moins favorable. La troisième fonction COOH n'est pas déprotonnée. Le ligand est plan. On obtient des formes planes. Le ligand est bidimensionnel ; les particules métalliques également.

19. Dans le domaine du visible, les longueurs d'onde sont telles que $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$.

Lorsque des particules ont des dimensions inférieures à la longueur d'onde de la lumière les éclairant, la couleur de ces particules dépend de leur taille et de leur forme. Si on envoie une onde électromagnétique (la lumière) sur une nanoparticule, la première va faire "vibrer" la seconde. Ces vibrations un peu particulières du champ électromagnétique sont appelées « plasmons de surface. » Plus la nanoparticule sera petite, plus rapide seront les vibrations électromagnétiques, et plus bleue sera la couleur de la nanoparticule. On comprend donc que la couleur d'une nanoparticule dépende de sa taille. De plus, les nanoparticules peuvent avoir des formes différentes, bi ou tridimensionnelles (sphères, cube, triangles plans...), et possèdent alors plusieurs vibrations caractéristiques, c'est-à-dire plusieurs couleurs.

20. La loi de Planck s'écrit $E = hv = hc/\lambda = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 420 \cdot 10^{-9} = 4,7310^{-19} \text{ J} = 2,96 \text{ eV}$

21. On voit document 6 que si la taille des nanoparticules augmente, le maximum de longueur d'onde augmente également.

De 10 à 40 nm, les nanoparticules absorbent vers 400 nm dans le violet ; elles apparaissent de la couleur complémentaire c'est à dire jaune-orangé.

Pour des tailles de nanoparticules de l'ordre de 100 nm, le maximum d'absorption est plutôt vers 550 nm, l'absorption est large de 400 à 550 nm, les particules paraissent rouges.

22. Une diminution d'angularité s'accompagne d'une diminution de la longueur d'onde maximale d'absorption.

Pour une solution de nanoparticules de forme triangulaire avec des angles très pointus, $\lambda_m = 800 \text{ nm}$: absorption dans le rouge ; la solution paraît cyan.

23. Les réactifs sont l'époxyde et le méthoxyphénol.

Le produit est le phénol alkylé.

L'isopropanol est le solvant ; les nanoparticules sont un catalyseur.

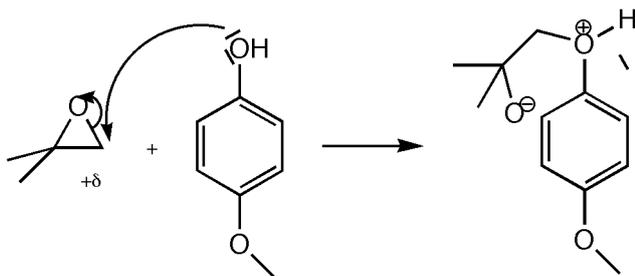
On réalise une substitution nucléophile : rupture d'une liaison sigma et formation d'une autre liaison sigma.

24. L'oxygène du phénol porteur d'un doublet disponible rend le méthoxyphénol nucléophile.

Les carbones de la fonction époxyde sont polarisés $+\delta$ du fait de la proximité avec l'oxygène électro-négatif. Ils sont électrophiles.

Le carbone de l'époxyde le plus dégagé stériquement est siège d'une substitution nucléophile.

Flèches courbes



25. Interprétation du spectre de RMN

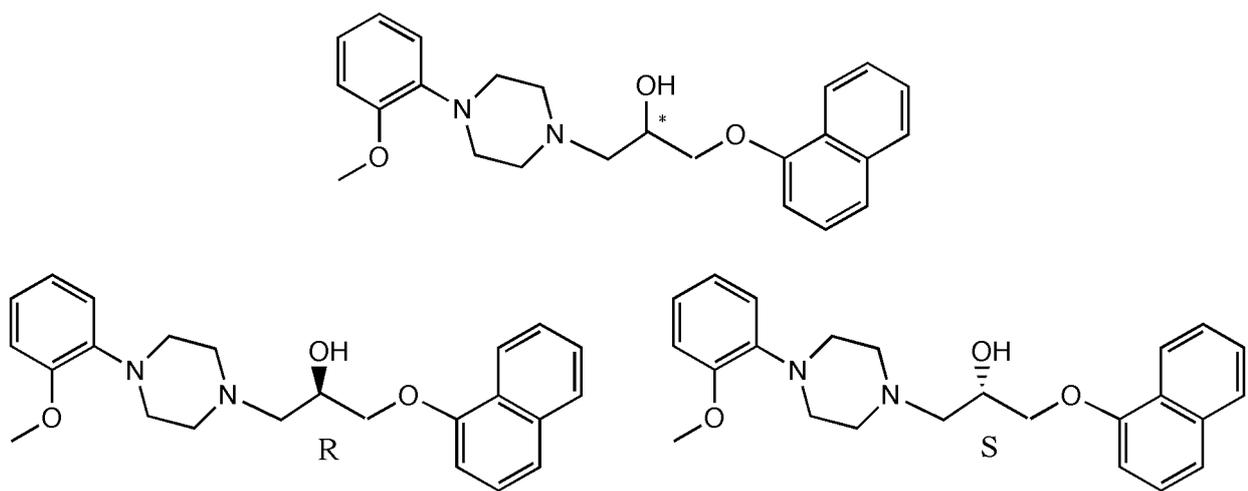
Protons équivalents	Déplacements chimiques (ppm)	intégration	multiplicité
H11	3,8	3	s
H5,6,9,8	6,85	4	s
H3	4,2	2	s
H13,14	1,3	6	s
H12	2,1	1	s

26. On peut citer la vibration d'élongation O-H du phénol vers 3500 cm^{-1}

les C-H aromatiques vers 3000 cm^{-1}

C=C du cycle aromatique vers 1650 cm^{-1}

27. La molécule de naftopidil présente un atome de carbone asymétrique marqué * et peut donc se présenter sous forme de deux énantiomères représentés en formalisme de Cram ci-dessous.



28. L'énantiomère (S) est obtenu avec un excès énantiomérique de 98%.
On a donc 1% d'énantiomère R et 99% d'énantiomère S.

FIN