

**PARTIE CHIMIE - Obtention de l'argent par coupellation**  
**e3a PSI – extrait**

**Les données nécessaires à la résolution se trouvent en fin de texte**

- 1.** Rappeler le sens de l'expression "approximation d'Ellingham".  
*Elle sera appliquée dans toute la suite de cette partie.*

*L'argent est susceptible de s'oxyder en oxyde d'argent  $Ag_2O_{(s)}$ .*

- 2\*a.** Ecrire la réaction (1) d'oxydation de l'argent solide rapportée à une demi-mole de dioxygène.

Calculer la variance du système à l'équilibre. Donner la signification physique du résultat trouvé.

- 2\*b.** Démontrer la loi de Van't Hoff. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ$  à 298 K. Quelle est l'influence de la température sur l'oxydation de l'argent ?

- 2\*c.** Calculer l'entropie standard de réaction de (1) ; commenter son signe. Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_1^\circ$  en fonction de la température, dans l'intervalle [298 K - 1235 K].

- 2\*d.** L'air sec sous une pression de 1 bar est-il susceptible de corroder l'argent à 298 K ? On raisonnera à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.

- 2\*e.** A partir de quelle température l'argent est-il stable dans l'air sec sous une pression de 1 bar ?

- 3.** Ecrire la réaction (2) d'oxydation de l'argent *liquide* rapportée à une demi-mole de dioxygène. Déterminer la variance de cet équilibre.

Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_2^\circ(T)$  dans l'intervalle [1235 K – 1400 K].

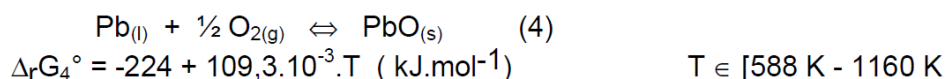
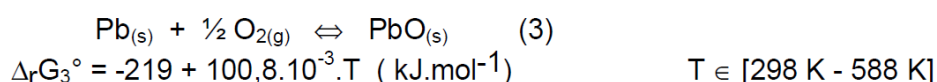
Vérifier la continuité des expressions de  $\Delta_r G_1^\circ$  et  $\Delta_r G_2^\circ$  à la température de 1235 K. Justifier théoriquement cette continuité.

- 4.** Représenter sous forme graphique les enthalpies libres standard de réaction  $\Delta_r G_1^\circ$  et  $\Delta_r G_2^\circ$  en fonction de la température. Les échelles suivantes sont imposées :

- en abscisse 1 cm / 100 K (domaine de 0 à 1400 K),
- en ordonnée 1 cm / 20 kJ.mol<sup>-1</sup> (domaine de – 220 à 80 kJ.mol<sup>-1</sup>).

- 5.** Discuter l'évolution de la pente des droites.

- 6\*a.** Les enthalpies libres standard des réactions suivantes s'écrivent :



Représenter ces droites sur le graphe précédent.

(On remarquera à nouveau la continuité de  $\Delta_r G^\circ$ )

**6\*b.** Ecrire la réaction (5) relative à l'oxydation du plomb intervenant à une température supérieure à 1160 K. Déterminer l'expression de son enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_5^\circ$  en fonction de la température.

Ajouter le tracé de  $\Delta_r G_5^\circ$  sur le même graphe. Justifier l'évolution de la pente du tracé de part et d'autre de la température  $T = 1160$  K.

**7.** En pratique, l'oxydation du mélange plomb/argent est réalisée en insufflant un courant d'air sec sous une pression  $P = 1$  bar, à 1373 K. Justifier cette opération à l'aide des résultats précédents.

Proposer, à partir des données, une technique de récupération de l'argent qui explique le terme « coupellation » du titre de cette partie.

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Entropie molaire standard à 298 K : $S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	Température de fusion $T_f (\text{K})$	Enthalpie standard de fusion: $\Delta_r H^\circ_f (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ag (s)	0	42,5	1235	11,3
Ag <sub>2</sub> O (s)	-31,0	121,3	décomposition	
PbO(s)	-219,0	66,5	1160	11,7
Pb (s)	0	64,8	588	5,0
O <sub>2</sub> (g)	0	205,0		

**Masses volumiques :** Argent liquide :  $\rho_{\text{Ag(l)}} = 9750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
Oxyde de plomb liquide :  $\rho_{\text{PbO(l)}} = 9500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

On rappelle la relation de Gibbs-Helmholtz :  $\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$ .