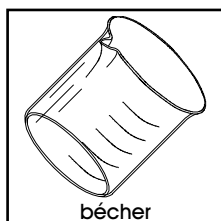


## BUTS

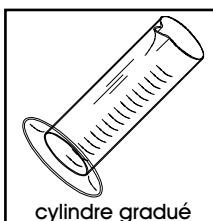
Préparer successivement des composés solubles et insolubles contenant de l'argent et mettre en évidence l'importance de la force d'un réactif pour le succès du déroulement de réactions chimiques.

## MATERIEL

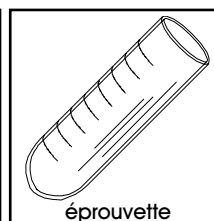
1 bécher de 100 ml, 2 cylindres gradués de 10 ml, 4 éprouvettes, pipettes Pasteur, gants à usage unique.



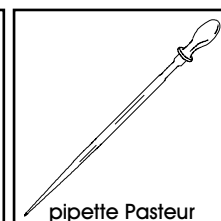
bécher



cylindre gradué













éprouvette



pipette Pasteur

## REACTIFS

Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$  0.5 M), hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$  2 M), ammoniacque ( $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M), glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  2 M), acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  5 M), carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 M), acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$  1 M), bromure de sodium ( $\text{NaBr}$  1 M), thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1 M), iodure de sodium ( $\text{NaI}$  1 M), thiocyanate de potassium ( $\text{KSCN}$  1 M), sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  1 M).

<p><b><math>\text{AgNO}_3</math></b> état .....solution 0.5 M MM .....169.88 g/mol</p> <p></p> <p>CH 3      récup M</p>	<p><b><math>\text{NaOH}</math></b> état .....solution 2 M MM .....40.00 g/mol</p> <p></p> <p>CH 2</p>	<p><b><math>\text{NH}_4\text{OH}</math></b> état .....solution 2 M MM .....35.05 g/mol</p> <p></p> <p>CH 4</p>	<p><b><math>\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6</math></b> état .....solution 2 M MM .....180.16 g/mol</p> <p>CH F</p>
<p><b><math>\text{HNO}_3</math></b> état .....solution 5 M MM .....63.01 g/mol</p> <p></p> <p>CH 3</p>	<p><b><math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></b> état .....solution 1 M MM .....105.99 g/mol</p> <p></p> <p>CH 3</p>	<p><b><math>\text{HCl}</math></b> état .....solution 1 M MM .....36.46 g/mol</p> <p></p> <p>CH 3</p>	<p><b><math>\text{NaBr}</math></b> état .....solution 1 M MM .....102.90 g/mol</p> <p></p> <p>CH 3</p>
<p><b><math>\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3</math></b> état .....solution 1 M MM .....158.11 g/mol</p> <p></p> <p>CH 4</p>	<p><b><math>\text{NaI}</math></b> état .....solution 1 M MM .....149.89 g/mol</p> <p>CH 4</p>	<p><b><math>\text{KSCN}</math></b> état .....solution 1 M MM .....97.18 g/mol</p> <p></p> <p>CH 4</p>	<p><b><math>\text{Na}_2\text{S} \cdot 7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math></b> état .....solution 1 M MM .....204-240 g/mol</p> <p></p> <p>CH 2</p>

## RECOMMANDATIONS

Manipuler avec précaution toutes les solutions, particulièrement l'hydroxyde de sodium, l'ammoniacque, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et le sulfure de sodium: **Ne pas ingérer ou mettre en contact avec la peau.**

Manipuler la solution de sulfure de sodium **exclusivement sous chapelle.**

MANIPULATIONS  
ET DISCUSSION

## PREPARATION D'UN MIROIR D'ARGENT

1. Introduire, dans un bécher parfaitement propre, 10 ml de solution de nitrate d'argent et 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium (mesurer ces volumes avec des cylindres gradués).  
Observer la formation d'un précipité.



? 1. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre le nitrate d'argent et l'hydroxyde de sodium.



2. Avec une pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte de la solution d'ammoniaque en agitant le bécher, jusqu'à dissolution complète du précipité.

? 2. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la dissolution du précipité par l'ammoniaque.



3. Ajouter le volume de 2-3 pipettes Pasteur de solution de glucose et agiter le bécher pour homogénéiser la solution résultante.  
Laisser reposer la solution durant 5-10 min et observer la formation d'un miroir sur les parois du bécher.

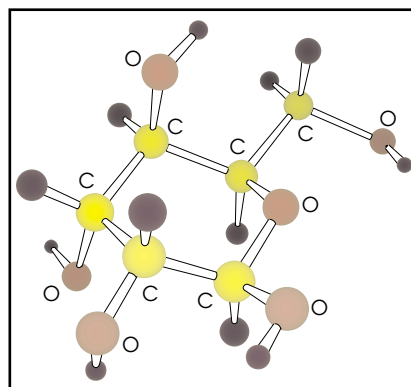
Lorsque le miroir d'argent métallique est formé, évacuer **rapidement** la solution du bécher dans l'évier, puis rincer **précautionneusement** l'intérieur du bécher avec de l'eau déminéralisée, sans abîmer le miroir.

♦ Le glucose  $C_6H_{12}O_6$  (voir la structure moléculaire ci-contre) est un sucre réducteur.

En milieu basique, le glucose est susceptible de réduire d'autres composés moins réducteurs que lui, en leur cédant des électrons.

Lors du processus, le glucose est totalement oxydé en dioxyde de carbone gazeux  $CO_{2(g)}$  et en eau.

Cette décomposition est à la base de la production d'énergie dans les cellules vivantes.



? 3. En tenant compte de ces considérations, proposer une équation décrivant la formation d'argent métallique  $Ag^0$  à partir des ions  $Ag^+$  et du glucose en milieu basique.

## LES METAMORPHOSES DE L'ARGENT



4. Avec une nouvelle pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte un volume minimal de solution d'acide nitrique, jusqu'à dissolution complète du miroir d'argent. Pour minimiser le volume d'acide nitrique ajouté, il est recommandé de laisser couler et s'étaler l'acide contre les parois du bécher.

♦ L'acide nitrique  $HNO_3$  est un oxydant puissant des éléments métalliques. Lors du processus, l'acide nitrique capte les électrons des métaux et se réduit en dioxyde d'azote gazeux  $NO_{2(g)}$ , toxique, et en eau.

? 4. En tenant compte de ces considérations, proposer une équation décrivant la dissolution de l'argent métallique  $Ag^0$  par l'acide nitrique.

5. Avec une nouvelle pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte de la solution de carbonate de sodium. Observer la formation de bulles et d'un précipité. Continuer d'ajouter cette solution jusqu'à la disparition complète des bulles et la persistance du précipité; noter la couleur de ce dernier.

◆ En milieu acide, les ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  produisent de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Dans l'eau, ce composé instable se décompose rapidement en dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_{2(g)}$  et en eau.

? 5. En tenant compte de ces considérations, proposer une équation décrivant la formation de bulles lors de l'ajout de carbonate de sodium.

Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre les ions  $\text{Ag}^+$  et le carbonate de sodium.

Indiquer pourquoi le précipité ne se forme pas dès le début de l'ajout de carbonate de sodium.



6. Avec une nouvelle pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte de la solution d'hydroxyde de sodium.

Observer la transformation du précipité et noter sa couleur.

? 6. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la transformation du précipité en présence d'hydroxyde de sodium.



7. Avec une nouvelle pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte de la solution d'acide chlorhydrique.

Observer la transformation du précipité et noter sa couleur.

? 7. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la transformation du précipité en présence d'acide chlorhydrique.

8. Avec une nouvelle pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte de la solution de bromure de sodium, jusqu'à persistance d'un précipité; noter sa couleur.

? 8. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre les ions  $\text{Ag}^+$  et le bromure de sodium.

9. Avec une nouvelle pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte de la solution de thiosulfate de sodium, jusqu'à dissolution complète du précipité.

? 9. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la dissolution du précipité par le thiosulfate de sodium.

10. Avec une nouvelle pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte de la solution de iodure de sodium, jusqu'à persistance d'un précipité; noter sa couleur.

? 10. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre les ions  $\text{Ag}^+$  et le iodure de sodium.

11. Avec une nouvelle pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte de la solution de thiocyanate de potassium.

Observer la transformation du précipité et noter la couleur résultante.

? 11. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la transformation du précipité en présence de thiocyanate de potassium.



12. Avec une nouvelle pipette Pasteur, ajouter goutte à goutte de la solution d'ammoniaque, jusqu'à dissolution complète du précipité.

? 12. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la dissolution du précipité par l'ammoniaque.



13. Avec une nouvelle pipette Pasteur, et sous chapelle exclusivement, ajouter goutte à goutte de la solution de sulfure de sodium, jusqu'à persistance d'un précipité; noter sa couleur.

? 13. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre les ions  $\text{Ag}^+$  et le sulfure de sodium.



### FORCE RELATIVE DES REACTIFS

14. Introduire, dans 4 éprouvettes, le volume de 2-3 pipettes Pasteur de solution de nitrate d'argent.

Dans l'éprouvette #1, ajouter goutte à goutte de la solution de carbonate de sodium jusqu'à persistance du précipité (voir le point 5).

Dans les éprouvettes #2 et #3, ajouter goutte à goutte de la solution de bromure de sodium jusqu'à persistance du précipité (voir le point 8).

Dans l'éprouvette #4, ajouter goutte à goutte, et **sous chapelette exclusivement**, de la solution de sulfure de sodium jusqu'à persistance du précipité (voir le point 13).



15. Dans l'éprouvette #1, ajouter, **sous chapelette exclusivement**, le volume d'une pipette Pasteur de solution de sulfure de sodium; observer l'éventuelle transformation du précipité.

Dans l'éprouvette #2, ajouter le volume d'une pipette Pasteur de solution de carbonate de sodium; observer l'éventuelle transformation du précipité.

Dans l'éprouvette #3, ajouter, **sous chapelette exclusivement**, le volume d'une pipette Pasteur de solution de sulfure de sodium; observer l'éventuelle transformation du précipité.

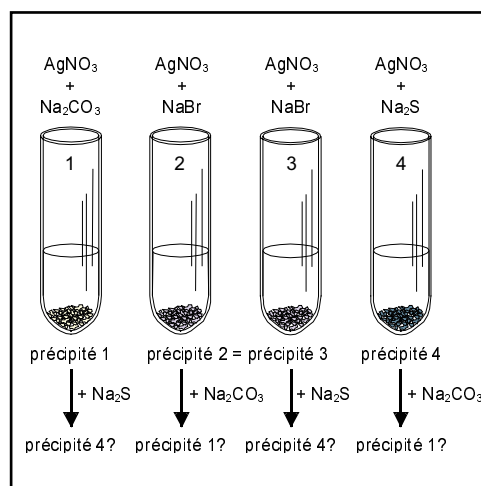
Dans l'éprouvette #4, ajouter le volume d'une pipette Pasteur de solution de carbonate de sodium; observer l'éventuelle transformation du précipité.

Noter la couleur des précipités.

? 14. Les manipulations des points 14 et 15 sont résumées ci-contre.

En tenant compte des observations (transformation/absence de transformation; couleur des précipités), classer les réactifs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaBr}$  et  $\text{Na}_2\text{S}$  dans l'ordre croissant de leur affinité pour l'ion  $\text{Ag}^+$ .

Indiquer si l'ordre des manipulations effectuées aux points 4 à 13 (les métamorphoses de l'argent) peut être modifié.



### RECUPERATION ET NETTOYAGE

Récupérer le contenu du bécher et des 4 éprouvettes dans le récipient de déchets M (métaux lourds) ou, dans la mesure du possible, dans un récipient de récupération sélective de l'argent.

Récupérer les pipettes Pasteur utilisées dans la poubelle pour verre usagé.

Laver la verrerie utilisée à l'eau, puis la rincer à l'eau déminéralisée.

## PREPARATION

**Expérience pour un groupe de 2 étudiants.****1. Solution de nitrate d'argent 0.5 M:**

Pour 1000 ml de solution (suffisant pour environ 40 groupes), peser environ 85 g  $\text{AgNO}_3$  (qualité *purum* ou inférieure), dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.

Conserver la solution au frigo et à l'abri de la lumière (lors de son utilisation, masquer le flacon avec du papier aluminium).

Le coût de  $\text{AgNO}_3$  étant particulièrement élevé, il est impératif de mettre à disposition des étudiants un volume minimal de solution de travail.

**2. Solution d'hydroxyde de sodium 2 M:**

Pour 1000 ml de solution (suffisant pour environ 40 groupes), peser environ 80 g  $\text{NaOH}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.

**3. Solution d'ammoniaque 2 M:**

Ajuster environ 300 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentré (25 %) à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée (suffisant pour environ 40 groupes).

**4. Solution de glucose 2 M:**

Pour 200 ml de solution (suffisant pour environ 40 groupes), peser environ 72 g  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 200 ml avec de l'eau déminéralisée.

**5. Solution d'acide nitrique 5 M:**

Ajuster environ 50-75 ml de  $\text{HNO}_3$  concentré (65 %) à 200 ml avec de l'eau déminéralisée (suffisant pour environ 40 groupes).

**6. Solution de carbonate de sodium 1 M:**

Pour 200 ml de solution (suffisant pour environ 40 groupes), peser environ 20 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 200 ml avec de l'eau déminéralisée.

**7. Solution d'acide chlorhydrique 1 M:**

Ajuster environ 25 ml de  $\text{HCl}$  concentré (25 %) à 200 ml avec de l'eau déminéralisée (suffisant pour environ 40 groupes).

**8. Solution de bromure de sodium 1 M:**

Pour 200 ml de solution (suffisant pour environ 40 groupes), peser environ 20 g  $\text{NaBr}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 200 ml avec de l'eau déminéralisée.

**9. Solution de thiosulfate de sodium 1 M:**

Pour 200 ml de solution (suffisant pour environ 40 groupes), peser environ 30 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 200 ml avec de l'eau déminéralisée.

**10. Solution de iodure de sodium 1 M:**

Pour 200 ml de solution (suffisant pour environ 40 groupes), peser environ 30 g  $\text{NaI}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 200 ml avec de l'eau déminéralisée.

**11. Solution de thiocyanate de potassium 1 M:**

Pour 200 ml de solution (suffisant pour environ 40 groupes), peser environ 20 g  $\text{KSCN}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 200 ml avec de l'eau déminéralisée.

**12. Solution de sulfure de sodium 1 M:**

Pour 200 ml de solution (suffisant pour environ 40 groupes), peser environ 40-50 g  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 200 ml avec de l'eau déminéralisée.

La solution est peu stable et ne doit surtout pas être acidifiée, afin d'éviter le dégagement d'acide sulfhydrique  $\text{H}_2\text{S}$  toxique.

Ne pas utiliser de spatule métallique pour la pesée de ce sel.

**13. Matériel nécessaire pour un groupe de 2 étudiants:**

- 1 bécher de 100 ml
- 2 cylindres gradués de 10 ml
- 4 éprouvettes
- 1 porte-éprouvettes
- 30 pipettes Pasteur avec tétine

**14. Durée de l'expérience:**

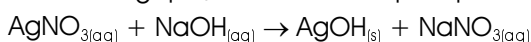
Environ 60 min de manipulations

## DISCUSSION

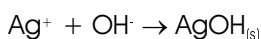
## PREPARATION D'UN MIROIR D'ARGENT

- ? 1. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre le nitrate d'argent et l'hydroxyde de sodium.

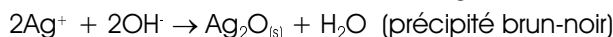
En toute logique, la réaction de précipitation serait donnée par:



ou, en considérant les espèces ionique présentes en solution:



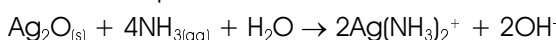
Il s'avère cependant que l'oxyde d'argent est préférentiellement formé:



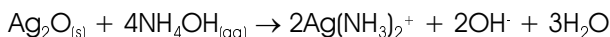
C'est ce précipité qui noircit les pièces en argenterie; en présence d'un fort excès d'ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$  peut former  $\text{AgOH}_{(\text{s})}$  et  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  soluble.

- ? 2. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la dissolution du précipité par l'ammoniaque.

En toute logique, l'ajout d'ammoniaque, basique, devrait contribuer à favoriser la formation de  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$  et de  $\text{AgOH}_{(\text{s})}$ . Cependant, il s'agit ici d'une réaction de complexation conduisant à la dissolution du précipité:



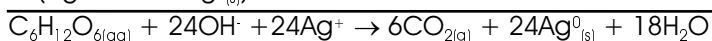
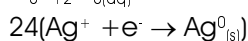
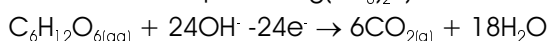
ou, en considérant que  $\text{NH}_3$  en solution aqueuse est hydraté ( $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}$ ):



Le nettoyage de l'argenterie noircie au moyen d'une solution ammoniacale permet de lui rendre son éclat par dissolution du précipité selon l'équation ci-dessus.

- ? 3. En tenant compte de ces considérations, proposer une équation décrivant la formation d'argent métallique  $\text{Ag}^0$  à partir des ions  $\text{Ag}^+$  et du glucose en milieu basique.

Le glucose s'oxyde en dioxyde de carbone en réduisant l'ion  $\text{Ag}^+$  (présent sous forme complexée  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ) selon la réaction d'oxydation-réduction:



Pour équilibrer la réaction, il est nécessaire de déterminer le nombre d'élec-

trons perdus par le glucose lors de son oxydation:

Dans  $C_6H_{12}O_6$  et  $CO_2$ , l'oxygène et l'hydrogène ont les nombres d'oxydation (-II), respectivement (+I); on en déduit que le carbone a le nombre d'oxydation (0) dans  $C_6H_{12}O_6$  et (+IV) dans  $CO_2$ .

Chaque atome de carbone dans le glucose perd 4 électrons lors de son oxydation, la molécule de glucose en perdant par conséquent 24.

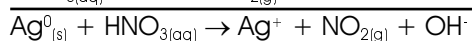
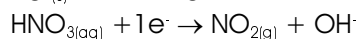
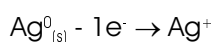
Pour atteindre le bilan des électrons échangés, la réaction requiert  $24Ag^+$ ; on en déduit que  $24OH^-$  sont nécessaires et  $18H_2O$  sont produits.

La formation du miroir est envisageable avec d'autres sucres réducteurs.

### LES METAMORPHOSES DE L'ARGENT

- ? 4. En tenant compte de ces considérations, proposer une équation décrivant la dissolution de l'argent métallique  $Ag^0$  par l'acide nitrique.

L'acide nitrique se réduit en dioxyde d'azote en oxydant l'argent métallique selon la réaction d'oxydation-réduction:



Pour équilibrer la réaction, il est nécessaire de déterminer le nombre d'électrons gagnés par l'acide nitrique lors de sa réduction:

Dans  $HNO_3$  et  $NO_2$ , l'oxygène et l'hydrogène ont les nombres d'oxydation (-II), respectivement (+I); on en déduit que l'azote a le nombre d'oxydation (+V) dans  $HNO_3$ , et (+IV) dans  $NO_2$ .

Lors de sa réduction, l'atome d'azote dans l'acide nitrique gagne par conséquent 1 électron, qui lui est fourni par l'argent métallique.

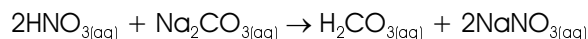
- ? 5. En tenant compte de ces considérations, proposer une équation décrivant la formation de bulles lors de l'ajout de carbonate de sodium.

Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre les ions  $Ag^+$  et le carbonate de sodium.

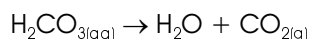
Indiquer pourquoi le précipité ne se forme pas dès le début de l'ajout de carbonate de sodium.

Avant ajout de carbonate de sodium, la solution contient de l'acide nitrique.

La réaction acide-base entre ces deux composés est donnée par:



L'acide carbonique se décompose en gaz carbonique selon:



Lorsque tout l'acide nitrique est neutralisé, l'ajout de carbonate de sodium permet la précipitation des ions  $Ag^+$  selon la réaction:



- ? 6. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la transformation du précipité en présence d'hydroxyde de sodium.

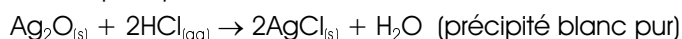
De manière similaire au point 1, l'oxyde d'argent précipite lors de l'ajout d'ions  $OH^-$ ; la réaction fait cependant intervenir le précipité de carbonate d'argent (et non  $Ag^+$ ) selon:



De toute évidence,  $OH^-$  a une affinité plus élevée que  $CO_3^{2-}$  pour l'argent, puisqu'il est capable de déplacer la réaction ci-dessus vers la droite.

- ? 7. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la transformation du précipité en présence d'acide chlorhydrique.

En toute logique, l'acide chlorhydrique devrait dissoudre le précipité; cependant, l'ion chlorure forme avec l'argent un composé insoluble selon la réaction de précipitation:



De toute évidence,  $\text{Cl}^-$  a une affinité élevée pour l'argent, puisque le précipité blanc se forme au détriment du précipité brun-noir.

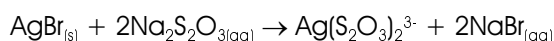
**? 8. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre les ions  $\text{Ag}^+$  et le bromure de sodium.**

L'ajout d'ions bromure modifie la couleur du précipité; on peut conclure que  $\text{Br}^-$  a une affinité plus élevée que  $\text{Cl}^-$  pour l'argent, puisqu'il est capable de déplacer la réaction suivante vers la droite:



**? 9. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la dissolution du précipité par le thiosulfate de sodium.**

Le thiosulfate de sodium est capable de dissoudre le précipité de bromure d'argent, car l'ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  complexe fortement l'ion  $\text{Ag}^+$  au détriment de  $\text{Br}^-$  selon la réaction:



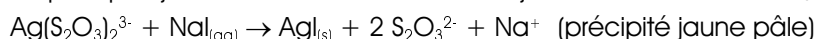
Cette réaction revêt une importance particulière en photographie. En effet, après développement d'un film, les halogénures d'argent ( $\text{AgX}$ , avec  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ , et des mixtures de ceux-ci selon le type d'émulsion) qui n'ont pas été exposés à la lumière doivent être éliminés du support photographique.

Cette étape, la fixation, nécessite un complexant puissant puisque les halogénures d'argent sont particulièrement insolubles dans l'eau.

Si ces halogénures ne sont pas éliminés, les zones non exposées du négatif restent opaques (présence du précipité  $\text{AgX}$ ), puis noircissent lentement sous l'action de la lumière, puisqu'ils sont photosensibles et conduisent à la formation d'argent métallique.

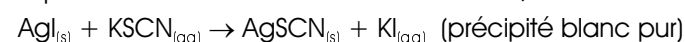
**? 10. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre les ions  $\text{Ag}^+$  et le iode de sodium.**

Un précipité jaune-vert est formé lors de l'ajout d'iodure de sodium, selon:



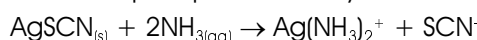
**? 11. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la transformation du précipité en présence de thiocyanate de potassium.**

L'ion thiocyanate a une affinité élevée pour l'argent, puisqu'il est capable de déplacer la réaction suivante vers la droite, au détriment de l'ion iode:

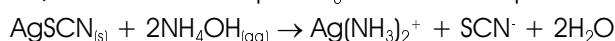


**? 12. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la dissolution du précipité par l'ammoniaque.**

La réaction de dissolution est identique à la réaction du point 2, mais fait intervenir le précipité de thiocyanate d'argent:

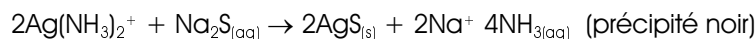


ou, en considérant que  $\text{NH}_3$  en solution aqueuse est hydraté ( $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}$ ):



**? 13. Proposer l'équation de la réaction chimique décrivant la précipitation entre les ions  $\text{Ag}^+$  et le sulfure de sodium.**

Pour autant que la solution ne soit pas acidifiée (ce qui conduirait à la formation d'acide sulfhydrique  $H_2S_{(g)}$  toxique), l'ion sulfure réagit avec l'argent selon la réaction de précipitation:



Il ressort de cette séquence de manipulations que l'ion sulfure se combine fortement à l'ion  $Ag^+$ , puisqu'il peut déplacer tous les équilibres précédents.

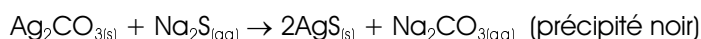
### FORCE RELATIVE DES REACTIFS

? 14. En tenant compte des observations (transformation/absence de transformation; couleur des précipités), classer les réactifs  $Na_2CO_3$ ,  $NaBr$  et  $Na_2S$  dans l'ordre croissant de leur affinité pour l'ion  $Ag^+$ .

Indiquer si l'ordre des manipulations effectuées aux points 4 à 13 (les métamorphoses de l'argent) peut être modifié.

L'éprouvette #1 contient le précipité crème de carbonate d'argent  $Ag_2CO_{3(s)}$ . Les éprouvettes #2 et #3 contiennent le précipité jaune pâle de bromure d'argent  $AgBr_{(s)}$ . L'éprouvette #4 contient le précipité noir de sulfure d'argent  $Ag_2S_{(s)}$ .

L'ajout de sulfure de sodium à l'éprouvette #1 produit un précipité noir identique à celui de l'éprouvette #4, car l'ion sulfure peut déplacer l'équilibre de la réaction suivante vers la droite:



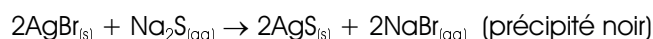
On conclut que l'ion  $S^{2-}$  est plus puissant que l'ion  $CO_3^{2-}$  vis-à-vis de l'ion  $Ag^+$ .

A l'inverse, l'ajout de carbonate de sodium à l'éprouvette #4 ne permet pas la formation d'un précipité crème de carbonate d'argent; la réaction n'est pas déplacée vers la droite et peut être écrite:



Ceci confirme que  $CO_3^{2-}$  est moins puissant que  $S^{2-}$  vis-à-vis de  $Ag^+$ .

L'ajout de sulfure de sodium à l'éprouvette #3 produit un précipité noir identique à celui de l'éprouvette #4, car l'ion sulfure peut déplacer l'équilibre de la réaction suivante vers la droite:



On conclut que l'ion  $S^{2-}$  est plus puissant que l'ion  $Br^-$  vis-à-vis de l'ion  $Ag^+$ .

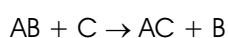
A l'inverse, l'ajout de carbonate de sodium à l'éprouvette #2 ne permet pas la formation d'un précipité crème de carbonate d'argent; la réaction n'est pas déplacée vers la droite et peut être écrite:



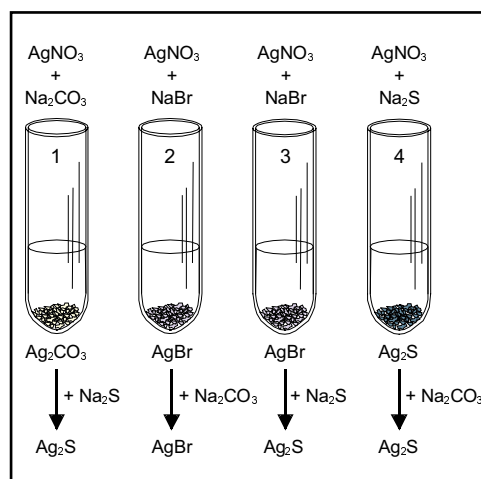
Ceci confirme que  $CO_3^{2-}$  est moins puissant que  $Br^-$  vis-à-vis de  $Ag^+$ .

En conclusion, l'ordre d'affinité pour  $Ag^+$  est  $CO_3^{2-} < Br^- < S^{2-}$ . L'ensemble des résultats obtenus est résumé ci-contre.

La conséquence de ces observations revêt une importance capitale pour la compréhension des équilibres chimiques. En effet la réaction:



n'est envisageable, en première approximation, que lorsque le réactif C possède une affinité plus élevée que le réactif B. Si tel n'est pas le cas, la réaction ne



peut se dérouler de gauche à droite.

Dans le cas de cette expérience, la séquence des transformations ne peut être effectuée aléatoirement, puisqu'un réactif possédant une affinité relativement faible pour l'argent ne pourrait, en première approximation, déplacer celui-ci d'un composé stable.

Lorsque l'affinité relative de deux entités (par exemple B et C) est proche, elles peuvent entrer en compétition pour se combiner à l'entité d'intérêt (par exemple A). Sous certaines conditions, il devient alors possible d'inverser le sens des réactions:

$AB + C \rightarrow AC + B$  et  $AC + B \rightarrow AB + C$  sont dans ce cas envisageables.