Etain et étamage du cuivre

Bac S 2012 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 1 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1.1 Calculer la masse m_S de chlorure d'étain dihydraté à peser pour préparer la solution S_1, puis décrire le protocole et le matériel.

Données utiles $V_1 = 500{,}0$ mL ; $C_1 = 0{,}100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $M(\text{SnCl}_2,\,2\,\text{H}_2\text{O}) = 225{,}7\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dissolution : $(\text{SnCl}_2, 2\,\text{H}_2\text{O})\,(\text{s}) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}\,(\text{aq}) + 2\,\text{Cl}^-\,(\text{aq}) + 2\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$.
Une mole de solide donne une mole d'ions Sn^{2+}, donc $n_S = C_1 V_1$.

$$m_S = C_1\,V_1\,M(\text{SnCl}_2,\,2\,\text{H}_2\text{O}) = 0{,}100 \times 0{,}5000 \times 225{,}7 = 11{,}3\ \text{g}$$

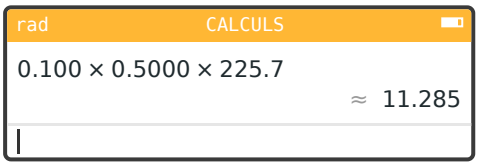
Protocole : on tare la coupelle de pesée sur la balance de précision et on y pèse $11{,}3$ g de solide à la spatule ; on l'introduit dans la fiole jaugée de $500{,}0$ mL en rinçant la coupelle à l'eau distillée ; on remplit aux deux tiers d'eau distillée et on agite jusqu'à dissolution complète ; on complète jusqu'au trait de jauge puis on homogénéise.

$m_S = 11{,}3$ g, dissous dans une fiole jaugée de $500{,}0$ mL

PIÈGE
Oublier l'eau d'hydratation en prenant la masse molaire de SnCl_2 seul : la masse pesée serait fausse.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_1, la donnée la moins précise. C'est la règle de tout l'exercice.

À LA CALCULATRICE



1.2 Décrire le protocole et le matériel pour préparer $V_2 = 100{,}0$ mL de solution S_2 à $C_2 = 0{,}100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à partir de la solution de nitrate d'argent à $C = 1{,}00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

C'est une dilution : la quantité d'ions argent prélevée se retrouve dans la solution fille, $C\,V = C_2\,V_2$.

$$V = \frac{C_2\,V_2}{C} = \frac{0{,}100 \times 100{,}0}{1{,}00} = 10{,}0\ \text{mL}$$

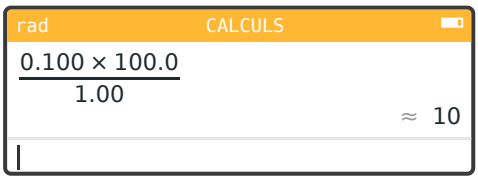
Protocole : on verse un peu de solution mère dans un bécher ; on prélève $10{,}0$ mL avec la pipette jaugée de $10{,}0$ mL ; on les verse dans la fiole jaugée de $100{,}0$ mL ; on ajoute de l'eau distillée aux deux tiers, on agite, on complète jusqu'au trait de jauge et on homogénéise.

Prélever $V = 10{,}0$ mL (pipette jaugée) et diluer dans une fiole jaugée de $100{,}0$ mL

PIÈGE
Utiliser une éprouvette graduée ou une pipette graduée : seule la verrerie jaugée donne la précision attendue.

MÉTHODE
Facteur de dilution $F = C/C_2 = 10$: volume prélevé $= V_2/F$, fiole de volume V_2.

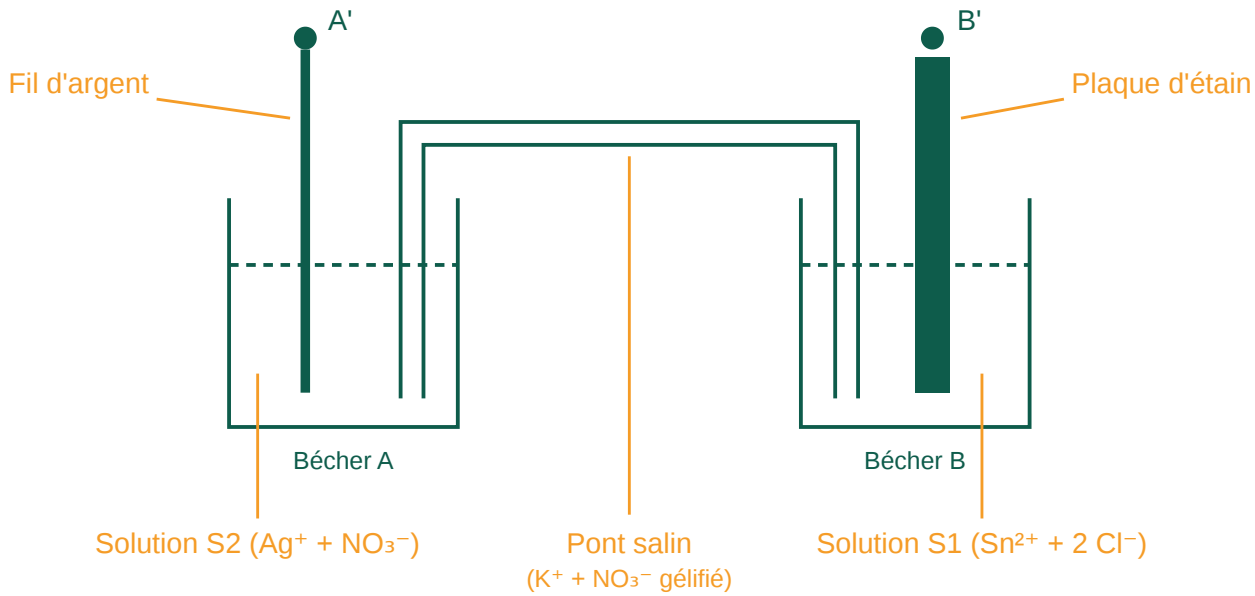
À LA CALCULATRICE



2.1 Légender le schéma de la pile (figure 1 de l'annexe).

Électrode reliée à A' : fil d'argent ; bécher A : solution S_2 ($Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$) ; tube en U : pont salin ($K^+(aq) + NO_3^-(aq)$ gélifié) ; électrode reliée à B' : plaque d'étain ; bécher B : solution S_1 ($Sn^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$).

Pile légendée : électrode d'argent dans S_2, plaque d'étain dans S_1, pont salin entre les deux béchers (voir la figure).



2.1 · Figure 1 de l'annexe, légendée

2.2 Quelle est la borne positive de la pile ? Quelle est sa force électromotrice E ?

Données utiles $U_{A'B'} = +1{,}54$ V

$U_{A'B'} = V_{A'} - V_{B'} = +1{,}54\text{ V} > 0$, donc $V_{A'} > V_{B'}$: le fil d'argent est la borne positive.

Le voltmètre ne fait pratiquement pas débiter la pile : la tension mesurée est la force électromotrice.

Borne $+$: fil d'argent ; $E = 1{,}54$ V

PIÈGE
Un voltmètre branché « à l'envers » afficherait $-1{,}54$ V : la f.é.m. est toujours positive, c'est le signe de $U_{A'B'}$ qui désigne la borne $+$.

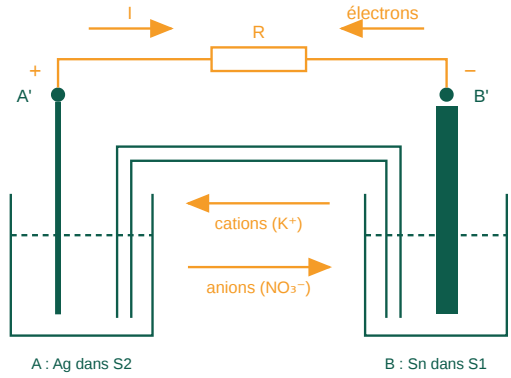
2.3 Nature des charges qui circulent dans la pile et à l'extérieur quand elle débite dans un conducteur ohmique ; représenter ce conducteur et le sens de circulation de chaque catégorie de charges.

À l'extérieur de la pile (fils, conducteur ohmique) : des électrons. Ils sortent par la borne $-$ (étain) et entrent par la borne $+$ (argent) ; le courant I circule en sens inverse, de A' vers B' dans le circuit extérieur.

À l'intérieur de la pile (solutions et pont salin) : des ions. Les cations (K^+, Ag^+, Sn^{2+}) se déplacent dans le sens du courant, vers le bécher A ; les anions (NO_3^-, Cl^-) en sens inverse, vers le bécher B.

Électrons à l'extérieur (de B' vers A'), ions à l'intérieur (cations vers A, anions vers B)

PIÈGE
Faire circuler des électrons dans le pont salin ou dans les solutions : ils ne traversent jamais une solution aqueuse.



2.3 · Pile débitant dans le conducteur ohmique R : sens de déplacement des charges

2.4.1 Écrire les demi-équations des transformations qui ont lieu sur chaque électrode.

Borne $+$ (argent) : les électrons y arrivent et sont consommés, c'est une réduction :

$$\mathrm{Ag^+\,(aq) + e^- \longrightarrow Ag\,(s)}$$

Borne $-$ (étain) : des électrons sont libérés, c'est une oxydation :

$$\mathrm{Sn\,(s) \longrightarrow Sn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$$

Cathode : $\mathrm{Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag}$; anode : $\mathrm{Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2\,e^-}$

MÉTHODE
Pôle $+$ = cathode = réduction ; pôle $-$ = anode = oxydation. Le sens des électrons dans le circuit extérieur (Q2.3) le confirme.

2.4.2 Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

L'oxydation de l'étain libère 2 électrons et la réduction d'un ion argent n'en consomme qu'un : on multiplie la réduction par 2 pour que les électrons s'éliminent, puis on additionne les deux demi-équations :

$$\mathrm{Sn\,(s) + 2\,Ag^+\,(aq) \longrightarrow Sn^{2+}\,(aq) + 2\,Ag\,(s)}$$

PIÈGE
Additionner sans équilibrer les électrons : il en reste dans le bilan, ce qui est faux.

2.4.3.1 Exprimer puis calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

Données utiles $[\mathrm{Sn^{2+}}]_i = C_1 = 0{,}100\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $[\mathrm{Ag^+}]_i = C_2 = 0{,}100\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$

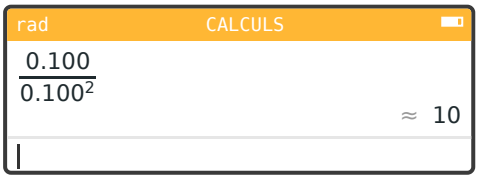
Pour $\mathrm{Sn\,(s) + 2\,Ag^+\,(aq) \longrightarrow Sn^{2+}\,(aq) + 2\,Ag\,(s)}$, les solides n'interviennent pas dans le quotient de réaction ; les concentrations initiales sont celles des solutions S_1 et S_2 :

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Sn^{2+}}]_i}{[\mathrm{Ag^+}]_i^2} = \frac{C_1}{C_2^2} = \frac{0{,}100}{0{,}100^2}$$

$Q_{r,i} = 10{,}0$

PIÈGE
Oublier le carré sur $[\mathrm{Ag^+}]$ (coefficient 2 de l'équation) : on trouverait 1.

À LA CALCULATRICE



2.4.3.2 Le système va-t-il évoluer ? Si oui, dans quel sens ? Justifier.

Données utiles $K = 6{,}3 \times 10^{80}$; $Q_{r,i} = 10{,}0$ (Q2.4.3.1)

$Q_{r,i} \neq K$: le système n'est pas à l'équilibre, il évolue.

$Q_{r,i} = 10{,}0 < K = 6{,}3 \times 10^{80}$: il évolue dans le sens direct de l'équation, pour que Q_r augmente vers K.

Évolution dans le sens direct : $\mathrm{Sn} + 2\,\mathrm{Ag}^+ \longrightarrow \mathrm{Sn}^{2+} + 2\,\mathrm{Ag}$

COMPRENDRE
Le résultat est cohérent avec la polarité mesurée : l'argent, borne $+$, est bien le siège de la réduction des ions Ag^+.

2.5.1 Après 60 min de fonctionnement, la masse d'une électrode a diminué de 178 mg. De quelle électrode s'agit-il ? Justifier.

Dans le sens direct, l'étain métallique est oxydé en ions Sn^{2+} qui passent en solution : la plaque d'étain est consommée, tandis que de l'argent se dépose sur l'autre électrode.

C'est la plaque d'étain (borne $-$) dont la masse diminue

2.5.2 Quelle est la variation de masse de l'autre électrode ?

Données utiles $\Delta m(\mathrm{Sn}) = -178$ mg ; $M(\mathrm{Ag}) = 108{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Sn}) = 118{,}7\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

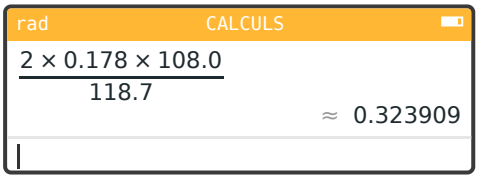
D'après l'équation, quand une mole d'étain disparaît, deux moles d'argent se déposent : $n(\mathrm{Ag}) = 2\,n(\mathrm{Sn}) = \dfrac{2\,m_{\mathrm{Sn}}}{M(\mathrm{Sn})}$.

$$m_{\mathrm{Ag}} = \frac{2\,m_{\mathrm{Sn}}\,M(\mathrm{Ag})}{M(\mathrm{Sn})} = \frac{2 \times 0{,}178 \times 108{,}0}{118{,}7} = 0{,}324\ \mathrm{g}$$

La masse du fil d'argent augmente de 324 mg

PIÈGE
Répondre « elle augmente de 178 mg » : les masses molaires diffèrent et deux atomes d'argent se déposent par atome d'étain oxydé.

À LA CALCULATRICE



2.5.3 Quelle est l'intensité constante du courant qui a permis d'obtenir ce dépôt ?

Données utiles $m_{\mathrm{Sn}} = 0{,}178$ g ; $\Delta t = 60$ min ; $F = 9{,}65 \times 10^4\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

D'après $\mathrm{Sn} \longrightarrow \mathrm{Sn}^{2+} + 2\,\mathrm{e}^-$: $n(e^-) = 2\,n(\mathrm{Sn}) = \dfrac{2\,m_{\mathrm{Sn}}}{M(\mathrm{Sn})}$.

Quantité d'électricité : $Q = n(e^-)\,F$ et $Q = I\,\Delta t$, d'où

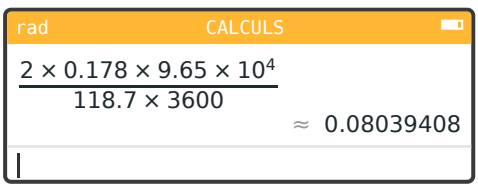
$$I = \frac{2\,m_{\mathrm{Sn}}\,F}{M(\mathrm{Sn})\,\Delta t} = \frac{2 \times 0{,}178 \times 9{,}65 \times 10^4}{118{,}7 \times 3600} = 8{,}04 \times 10^{-2}\ \mathrm{A}$$

$I = 8{,}04 \times 10^{-2}$ A ≈ 80 mA

PIÈGE
Laisser la durée en minutes ou la masse en milligrammes : $\Delta t = 3600$ s, $m = 0{,}178$ g.

MÉTHODE
Relier masse et courant : $n = m/M$; $n(e^-)$ par la demi-équation ; $Q = n(e^-)\,F = I\,\Delta t$.

À LA CALCULATRICE



3.1 La réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou forcée ? Justifier.

Elle est forcée : le générateur G fournit de l'énergie électrique et impose le sens de circulation des électrons. Sans lui, aucune transformation n'aurait lieu : ici, l'étain se dépose sur le cuivre (cathode, reliée à la borne $-$ du générateur) par la réduction $\mathrm{Sn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn}$, tandis que la plaque d'étain (anode) est oxydée.

Réaction forcée, imposée par le générateur

COMPRENDRE
Dans une pile, la réaction spontanée fournit l'énergie électrique ; dans une électrolyse, c'est l'inverse : le générateur fournit l'énergie qui force la transformation.

3.2.1 Montrer que le volume d'étain à déposer est $V_{Sn} = (2\pi \times r \times L) \times e$.

Le dépôt recouvre la surface latérale du fil, d'aire $S = 2\pi\, r\, L$. Son épaisseur $e = 30\ \mu\mathrm{m}$ est très petite devant $r = 1{,}0$ mm : on l'assimile à une couche mince d'aire S et d'épaisseur e, de volume $V_{Sn} = S \times e$.

$V_{Sn} = (2\pi\, r\, L) \times e$, l'expression attendue

COMPRENDRE
Le calcul exact $\pi\left[(r+e)^2 - r^2\right] L$ diffère de 1,5 % seulement, car $e/r = 0{,}03$; on néglige aussi les extrémités du fil.

3.2.2 En déduire les expressions de m_{Sn} puis de n_{Sn} en fonction de r, L, μ_{Sn}, e et M_{Sn} ; calculer n_{Sn}.

Données utiles $r = 1{,}0$ mm ; $L = 2{,}0$ m ; $e = 30\ \mu$m ; $\mu_{Sn} = 7{,}29 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$; $M_{Sn} = 118{,}7\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

$$m_{Sn} = \mu_{Sn}\, V_{Sn} = \mu_{Sn} \times 2\pi\, r\, L\, e \qquad n_{Sn} = \frac{m_{Sn}}{M_{Sn}} = \frac{\mu_{Sn} \times 2\pi\, r\, L\, e}{M_{Sn}}$$

Avec $\mu_{Sn} = 7{,}29 \times 10^6\ \mathrm{g \cdot m^{-3}}$ et les longueurs en mètres :

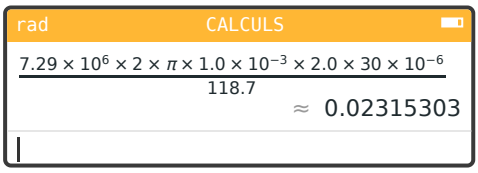
$$n_{Sn} = \frac{7{,}29 \times 10^6 \times 2\pi \times 1{,}0 \times 10^{-3} \times 2{,}0 \times 30 \times 10^{-6}}{118{,}7} = 2{,}3 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

$n_{Sn} = 2{,}3 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Mélanger kg et g : avec μ en $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ et M en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, on obtient un résultat mille fois trop petit.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs ici, comme r, L et e. On garde la valeur non arrondie en mémoire pour la suite.

À LA CALCULATRICE



3.2.3 Exprimer la quantité d'électricité Q en fonction de n_{Sn}, puis en déduire la durée Δt de l'électrolyse.

Données utiles n_{Sn} (Q3.2.2) ; $I_0 = 0{,}75$ A ; $F = 9{,}65 \times 10^4$ C · mol^{-1}

À la cathode : $\mathrm{Sn^{2+}\,(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn\,(s)}$, donc $n(e^-) = 2\,n_{Sn}$ et

$$Q = n(e^-)\,F = 2\,n_{Sn}\,F$$

Le courant est constant : $Q = I_0\,\Delta t$, d'où

$$\Delta t = \frac{2\,n_{Sn}\,F}{I_0} = \frac{2 \times 2{,}315 \times 10^{-2} \times 9{,}65 \times 10^4}{0{,}75} = 6{,}0 \times 10^3 \text{ s}$$

$Q = 2\,n_{Sn}\,F$; $\Delta t = 6{,}0 \times 10^3$ s, soit environ 1 h 40 min

PIÈGE
Oublier le facteur 2 des électrons : la durée trouvée serait deux fois trop courte.

COMPRENDRE
La solution contient $0{,}400 \times 0{,}100 = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'ions $\mathrm{Sn^{2+}}$, plus que n_{Sn} ; de plus, l'anode en étain régénère ces ions au fur et à mesure.

À LA CALCULATRICE

