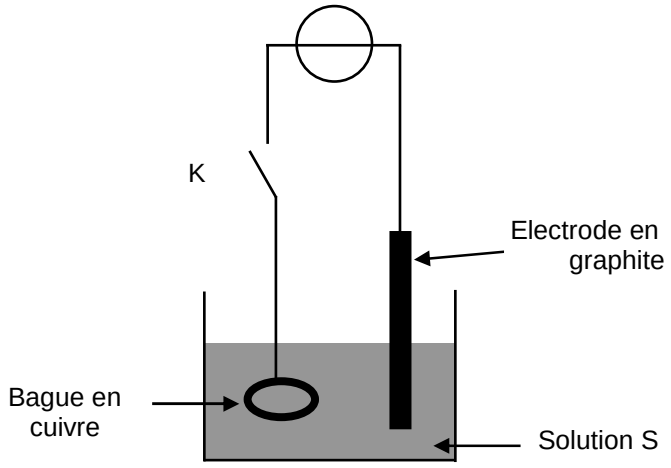
EXERCICE I : UN BIJOU PEU COUTEUX (6,5 points)

Antilles 09/2009

L'argenture est un procédé encore très utilisé qui consiste à déposer une fine couche d'argent sur un métal moins noble, par exemple du cuivre pour la fabrication de bagues bon marché. Le protocole consiste à réaliser une électrolyse en utilisant une solution aqueuse de nitrate d'argent ($Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$) afin de déposer sur cette bague en cuivre de l'argent sous forme solide. Le volume de la solution S de nitrate d'argent introduite dans l'électrolyseur sera V = 500 mL et sa concentration en soluté apporté $C = 4{,}00\times10^{-3}$ mol.L^{-1}. La bague en cuivre, préalablement décapée, est complètement immergée dans la solution et reliée par un fil conducteur à un générateur comme le décrit le schéma ci-dessous.

Une électrode de graphite (considéré comme inerte) plongée dans la solution, permet la circulation d'un courant électrique. L'électrolyse commence lors de la fermeture de l'interrupteur K. Le générateur délivre alors pendant une durée notée Δt un courant électrique d'intensité I constante.
Au niveau de l'électrode de graphite, on observe un dégagement gazeux et sur l'électrode constituée par la bague, seul un dépôt d'argent apparaît distinctement.
On considèrera que les anions nitrate NO_3^- ne subissent aucune transformation chimique au cours de l'électrolyse. Ils contribuent seulement au passage du courant électrique dans l'électrolyseur.



Données

Couple oxydo-réducteur : $Ag^+(aq)/Ag(s)$ $H^+(aq)/H_2(g)$ $O_2(g)/H_2O(\ell)$
Constante de Faraday F = 96500 C.mol^{-1} ;
Masses molaires en g.mol^{-1} *:* $M(Ag) = 107{,}9$ $M(H) = 1{,}0$ $M(O) = 16{,}0$

1- Bilan de l'électrolyse

1.1. La bague en cuivre constitue-t-elle l'anode ou la cathode pour cette électrolyse ? Justifier votre réponse.
Doit-elle être reliée à la borne positive ou négative du générateur de tension présent dans le montage ?

1.2. Quelle autre demi-équation d'oxydoréduction est susceptible de se produire à l'électrode constituée de la bague en cuivre ?

1.3. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction susceptible de se produire à l'électrode de graphite.

1.4. À l'aide des questions précédentes, justifier l'équation suivante traduisant le bilan de l'électrolyse : $4Ag^+(aq) + 2H_2O(\ell) = 4Ag(s) + O_2(g) + 4H^+(aq)$

1.5. La durée de l'électrolyse est Δt = 80 min et l'intensité du courant vaut I = 24 mA.

1.5.1. Déterminer la quantité $n(e^-)$ d'électrons échangée pendant cette durée.

1.5.2. Déterminer la quantité initiale d'ions Ag^+, $n_i(Ag^+)$, présents à la fermeture de l'interrupteur. Compléter le tableau d'avancement **en annexe à rendre avec la copie**.

1.5.3. En déduire l'avancement x de la réaction au bout de la durée de fonctionnement Δt.

1.5.4. Déterminer la masse d'argent $m(Ag)$ déposée sur la bague en cuivre.

2- Choix d'une réaction support pour doser les ions argent restant après l'électrolyse.

Dans un tube à essais contenant un volume V = 5,0 mL de solution de nitrate d'argent ($Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$) de concentration en soluté apporté $C = 4{,}00\times10^{-3}$ mol.L^{-1}, on ajoute un volume V_1 = 1,0 mL de solution aqueuse de chlorure de sodium ($Na^+(aq) + Cl^-(aq)$) de concentration en soluté apporté $C_1 = 1{,}00\times10^{-1}$ mol.L^{-1}. On observe la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl(s).

2.1. Écrire l'équation de la réaction chimique ayant lieu dans le tube à essais.

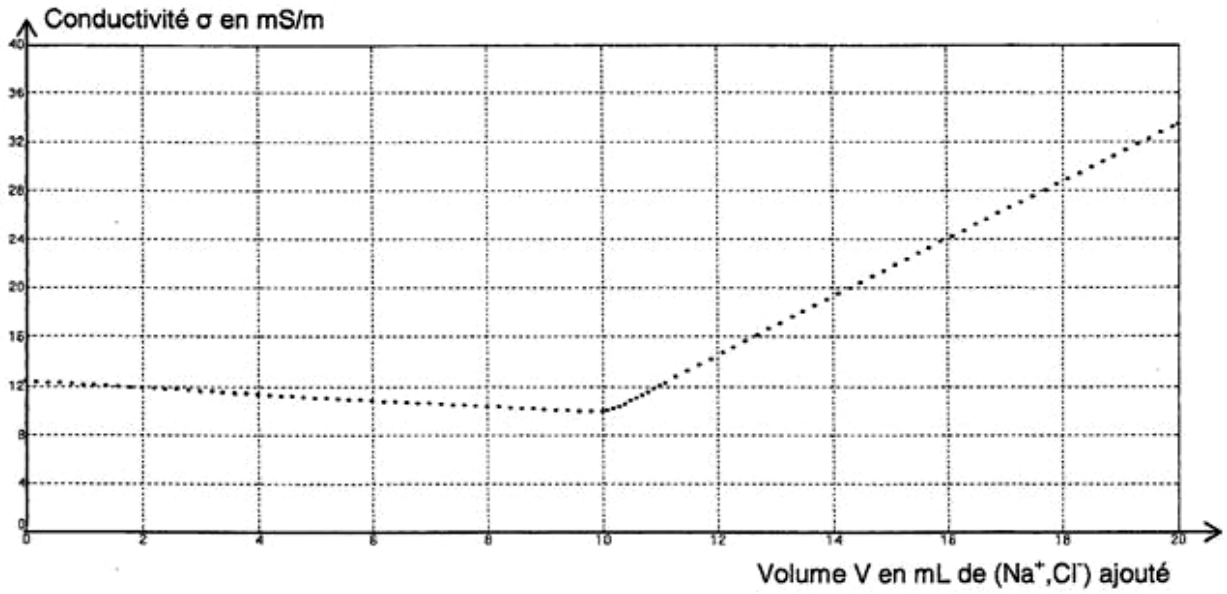
2.2. Exprimer littéralement le quotient de réaction Q_r pour la réaction ainsi écrite.

2.3. Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial où les réactifs seraient mélangés sans avoir commencé à réagir.

2.4. Sachant que la valeur de la constante d'équilibre à 25℃ est $K = 6{,}4\times10^9$, déterminer le sens d'évolution du système chimique (Justifier votre réponse). Votre résultat est-il en accord avec l'observation faite dans le tube à essais ? Justifier votre réponse.

3- Détermination de la masse d'argent déposée sur la bague de cuivre

On propose de vérifier la valeur de la masse d'argent déposée sur la bague électrolysée en utilisant comme réaction support de dosage celle qui a été déterminée à la question 2.1. On réalise alors un titrage par conductimétrie en récupérant toute la solution S de nitrate d'argent contenue dans l'électrolyseur que l'on place dans un récipient adapté. Cette solution a un volume V = 500 mL (on admet que ce volume n'a pas varié après les diverses réactions aux électrodes). On mesure la conductivité du mélange après chaque ajout de la solution titrante de chlorure de sodium de concentration en soluté apporté $C_1 = 1{,}00\times10^{-1}$ mol.L^{-}1. On obtient la courbe ci-dessous :



Pendant le titrage, on négligera les variations de volume du mélange.

3.1. Parmi la liste de matériel proposé **en annexe à rendre avec la copie**, cocher celui nécessaire à la réalisation du titrage décrit ci-dessus.

3.2. Définir l'équivalence lors de ce titrage.

3.3. Déterminer, à l'aide de la courbe ci-dessus, le volume V_E de la solution de chlorure de sodium versée à l'équivalence.

3.4. Exprimer la quantité de matière des ions argent restants $n_r(Ag^+)$ dans la solution S en fonction de C_1 et V_E.

3.5. Exprimer la quantité de matière d'ions argent $n_C(Ag^+)$ consommés lors de l'électrolyse en fonction de C_1, V_E et $n_i(Ag^+)$, (calculé à la question 1.5.2.). Calculer $n_C(Ag^+)$.

3.6. En déduire que la masse d'argent $m(Ag)$ déposé sur la bague en cuivre est de 0,11 g.

3.7. Votre réponse est-elle cohérente avec celle donnée à la question 1.5.4. ? Proposer une explication permettant de justifier l'écart possible.

ANNEXES DE L'EXERCICE I

Question 1.5.2. : tableau d'avancement à compléter

Équation de la transformation chimique		$4Ag^+(aq) + 2H_2O(\ell) = 4Ag(s) + O_2(g) + 4H^+(aq)$					
État du système	Avancement en mol	$n(Ag^+)$ en mol	$n(H_2O)$ en mol	n(Ag) en mol	$n(O_2)$ en mol	$n(H^+)$ en mol	$n(e^-)$ échangés
État initial	x = 0		Excès			Excès	
État intermédiaire	x		Excès			Excès	

Question 3.1. : compléter le tableau en cochant dans la deuxième colonne le matériel nécessaire au dosage

Matériel proposé	Matériel nécessaire pour le dosage
Burette de 25,0 mL	
Becher de 1,0 L	
Becher de 250 mL	
Becher de 50 mL	
Conductimètre avec sa sonde	
pH-mètre avec son électrode	
Agitateur magnétique	
Barreau aimanté	
Éprouvette graduée de 25 mL	
Éprouvette graduée de 100 mL	
Pipette graduée de 10,0 mL	
Pipette graduée de 25,0 mL	