Un bijou peu coûteux

Bac S 2009 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 La bague en cuivre constitue-t-elle l'anode ou la cathode ? Justifier. Doit-elle être reliée à la borne positive ou négative du générateur ?

L'argent se dépose sur la bague : $\mathrm{Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)}$. Les ions argent gagnent des électrons, c'est une réduction ; or l'électrode où se produit la réduction est la cathode.

Ces électrons arrivent par le fil depuis la borne négative du générateur.

La bague est la **cathode** ; elle est reliée à la borne **négative** du générateur.

MÉTHODE
Dans une électrolyse comme dans une pile, la réduction a toujours lieu à la cathode et l'oxydation à l'anode. Seule la polarité change : en électrolyse, la cathode est branchée sur la borne négative du générateur.

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

À la cathode, seul un oxydant peut réagir. Parmi les couples donnés, l'autre oxydant possible en solution est $\mathrm{H^+(aq)}$, du couple $\mathrm{H^+(aq)/H_2(g)}$:

$$\mathrm{2\,H^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g)}$$

PIÈGE
Proposer l'oxydation du cuivre ou celle de l'eau : une oxydation ne peut pas avoir lieu à la cathode. On cherche une espèce capable de capter des électrons.

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

L'électrode de graphite est l'anode : il s'y produit une oxydation. Le graphite est inerte et les ions nitrate ne réagissent pas ; le seul réducteur disponible est l'eau, du couple $\mathrm{O_2(g)/H_2O(l)}$. Le gaz observé est donc du dioxygène :

$$\mathrm{2\,H_2O(l) = O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-}$$

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

Seul un dépôt d'argent est observé sur la bague : on retient la réduction des ions argent à la cathode et l'oxydation de l'eau à l'anode.

Les électrons captés à la cathode sont aussi nombreux que ceux cédés à l'anode ; on multiplie donc la première demi-équation par 4 :

$\mathrm{Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)} \quad (\times 4)$

$\mathrm{2\,H_2O(l) = O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-} \quad (\times 1)$

En additionnant :
$\mathrm{4\,Ag^+(aq) + 2\,H_2O(l) = 4\,Ag(s) + O_2(g) + 4\,H^+(aq)}$

COMPRENDRE
Aucun électron n'apparaît dans une équation de bilan : ils circulent dans les fils, pas dans la solution. Cette équation correspond à 4 électrons échangés, information utile pour le tableau d'avancement.

1.5.1 Déterminer la quantité $n(\mathrm{e}^-)$ d'électrons échangée pendant la durée de l'électrolyse.

Données utiles $\Delta t = 80$ min ; $I = 24$ mA ; $F = 96\,500$ C · mol^{-1}

La charge électrique qui a circulé vaut $Q = I\,\Delta t$ et aussi $Q = n(\mathrm{e}^-)\,F$, donc :

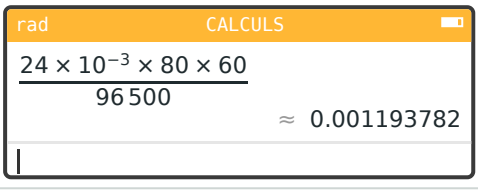
$$n(\mathrm{e}^-) = \frac{I\,\Delta t}{F} = \frac{24 \times 10^{-3} \times 80 \times 60}{96\,500}$$

$$\boxed{n(\mathrm{e}^-) = 1{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Laisser Δt en minutes ou I en milliampères : la relation $Q = I\,\Delta t$ exige des ampères et des secondes pour obtenir des coulombs.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme I et Δt, les données les moins précises. On garde la valeur non arrondie en mémoire pour les calculs suivants.

À LA CALCULATRICE



1.5.2 Déterminer la quantité initiale d'ions argent $n_i(\mathrm{Ag}^+)$ présents à la fermeture de l'interrupteur. Compléter le tableau d'avancement en annexe.

Données utiles $V = 500$ mL ; $C = 4{,}00 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}

$$n_i(\mathrm{Ag}^+) = C\,V = 4{,}00 \times 10^{-3} \times 0{,}500$$

$$\boxed{n_i(\mathrm{Ag}^+) = 2{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol}}$$

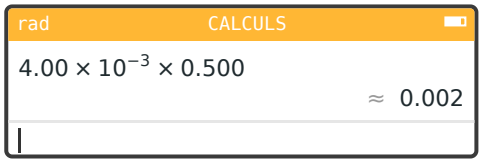
Tableau d'avancement : voir l'annexe complétée ci-dessous.

MÉTHODE
Colonne des électrons : l'équation de bilan résulte de 4 électrons échangés, donc pour un avancement x il a circulé $4x$ mol d'électrons. C'est le lien entre la chimie et la charge électrique.

Équation		4 Ag⁺(aq) + 2 H₂O(ℓ) = 4 Ag(s) + O₂(g) + 4 H⁺(aq)					
État	Avancement	n(Ag⁺)	n(H₂O)	n(Ag)	n(O₂)	n(H⁺)	n(e⁻) échangés
initial	x = 0	2,00×10⁻³	excès	0	0	excès	0
intermédiaire	x	2,00×10⁻³ − 4x	excès	4x	x	excès	4x

1.5.2 · Annexe complétée : tableau d'avancement (quantités en mol)

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $n(\mathrm{e}^-) = 1{,}2 \times 10^{-3}$ mol (1.5.1)

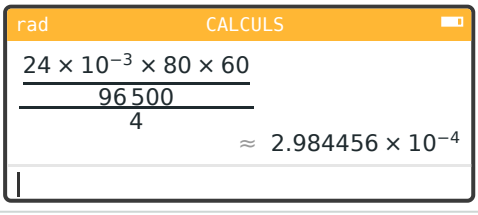
D'après la dernière colonne du tableau, $n(\mathrm{e}^-) = 4x$, donc :

$$x = \frac{n(\mathrm{e}^-)}{4} = \frac{1{,}2 \times 10^{-3}}{4}$$

$$\boxed{x = 3{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol}}$$

COMPRENDRE
On vérifie que cet avancement est possible : il consomme $4x = 1{,}2 \times 10^{-3}$ mol d'ions argent, moins que les $2{,}00 \times 10^{-3}$ mol disponibles.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $M(\mathrm{Ag}) = 107{,}9\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $x = 3{,}0 \times 10^{-4}$ mol (1.5.3)

D'après le tableau, la quantité d'argent formée est $n(\mathrm{Ag}) = 4x$, donc :

$$m(\mathrm{Ag}) = 4x\, M(\mathrm{Ag}) = 4 \times 3{,}0 \times 10^{-4} \times 107{,}9$$

$$\boxed{m(\mathrm{Ag}) = 0{,}13\ \mathrm{g}}$$

COMPRENDRE
Ce calcul suppose que tous les électrons qui arrivent sur la bague servent à réduire des ions argent. La partie 3 permet de tester cette hypothèse.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$4 \times 3.0 \times 10^{-4} \times 107.9$
$\approx$ 0.12948

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

Les ions argent et les ions chlorure s'associent pour former le précipité ; les ions sodium et nitrate sont spectateurs.

$$\boxed{\mathrm{Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) = AgCl\,(s)}}$$

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

$$\boxed{Q_r = \frac{1}{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}]}}$$

PIÈGE
Faire figurer AgCl au numérateur : un solide n'apparaît pas dans le quotient de réaction, il y est remplacé par 1. Seules les espèces dissoutes interviennent, par leur concentration.

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

Données utiles $V = 5{,}0$ mL ; $C = 4{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_1 = 1{,}0$ mL ; $C_1 = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Après mélange, le volume total est $V + V_1 = 6{,}0$ mL. Chaque ion est dilué :

$$[\mathrm{Ag^+}]_i = \frac{C\,V}{V + V_1} = \frac{4{,}00 \times 10^{-3} \times 5{,}0}{6{,}0} = 3{,}3 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$$[\mathrm{Cl^-}]_i = \frac{C_1\,V_1}{V + V_1} = \frac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 1{,}0}{6{,}0} = 1{,}7 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\mathrm{Ag^+}]_i\,[\mathrm{Cl^-}]_i} = \frac{(V + V_1)^2}{C\,V\,C_1\,V_1}$$

$$\boxed{Q_{r,i} = 1{,}8 \times 10^4}$$

PIÈGE
Utiliser directement C et C_1 : ce sont les concentrations avant mélange. On trouverait $2{,}5 \times 10^3$, valeur fausse. Les volumes peuvent rester en millilitres dans les rapports de dilution.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{4.00 \times 10^{-3} \times 5.0}{6.0}$
$\approx$ 0.003333333

$\frac{1.00 \times 10^{-1} \times 1.0}{6.0}$
$\approx$ 0.01666667

$\frac{6.0^2}{4.00 \times 10^{-3} \times 5.0 \times 1.00 \times 10^{-1} \times 1.0}$
$\approx$ 18000

2.4 Sachant que $K = 6{,}4 \times 10^9$ à 25 °C, déterminer le sens d'évolution du système chimique. Le résultat est-il en accord avec l'observation faite dans le tube à essais ?

Données utiles $Q_{r,i} = 1{,}8 \times 10^4$ (2.3)

$Q_{r,i} = 1{,}8 \times 10^4 < K = 6{,}4 \times 10^9$: le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation, celui de la formation de $\mathrm{AgCl(s)}$.

Évolution dans le **sens direct** : il se forme du chlorure d'argent solide, en accord avec le précipité blanc observé.

COMPRENDRE
K est très grande : la précipitation est quasi totale. Une réaction totale et rapide convient comme support de titrage, d'où son emploi dans la partie 3.

3.1 Parmi la liste de matériel proposée en annexe, cocher celui nécessaire à la réalisation du titrage.

Burette de 25,0 mL : elle contient la solution titrante de chlorure de sodium.

Becher de 1,0 L : il reçoit les 500 mL de solution S à titrer.

Becher de 50 mL : il sert à remplir la burette.

Conductimètre avec sa conde : il mesure la conductivité après chaque ajout.

Agitateur magnétique et barreau aimanté : ils homogénéisent le mélange.

Six cases cochées : burette, bechers de 1,0 L et de 50 mL, conductimètre, agitateur magnétique, barreau aimanté.

COMPRENDRE
Ni pipette ni éprouvette : on titre toute la solution S, aucun prélèvement n'est nécessaire. Le becher de 250 mL est trop petit pour 500 mL, et le pH-mètre ne sert pas en conductimétrie.

Matériel proposé	Nécessaire
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	

Matériel proposé	Nécessaire
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	

3.1 · Annexe complétée : matériel nécessaire au titrage

3.2 Définir l'équivalence lors de ce titrage.

À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support : ils sont tous deux entièrement consommés.

À l'équivalence : $n(\mathrm{Cl^-})_{\text{versé}} = n_r(\mathrm{Ag^+})$, quantité d'ions argent restant dans S après l'électrolyse.

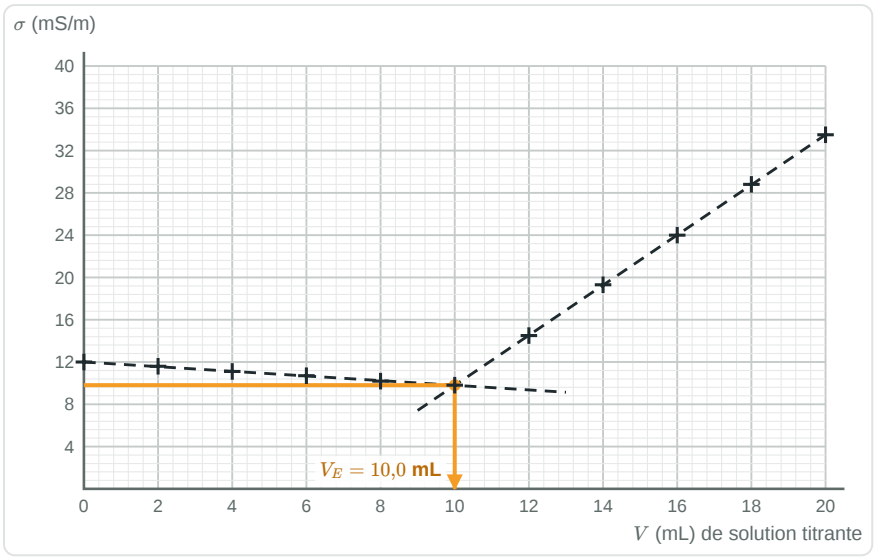
COMPRENDRE
Le titrage par précipitation n'est plus au programme actuel de spécialité. La méthode reste celle de tout titrage conductimétrique : équivalence, rupture de pente, relation entre quantités de matière.

3.3 Déterminer, à l'aide de la courbe, le volume V_E de solution de chlorure de sodium versé à l'équivalence.

La courbe est formée de deux portions de droite. On trace ces deux droites : l'abscisse de leur point d'intersection est le volume équivalent.

$V_E = 10{,}0\ \mathrm{mL}$

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, chaque ion $\mathrm{Ag^+}$ consommé est remplacé par un ion $\mathrm{Na^+}$, un peu moins conducteur : σ baisse légèrement. Après, les ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$ s'accumulent : σ augmente nettement.



3.3 · Courbe du sujet : les deux portions de droite se coupent à l'équivalence

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

À l'équivalence, la quantité d'ions chlorure versée, $C_1\,V_E$, est égale à la quantité d'ions argent restants (3.2).

$$n_r(\mathrm{Ag^+}) = C_1\,V_E$$

3.5 Exprimer la quantité d'ions argent $n_C(\mathrm{Ag^+})$ consommés lors de l'électrolyse en fonction de C_1, V_E et $n_i(\mathrm{Ag^+})$. Calculer $n_C(\mathrm{Ag^+})$.

Données utiles $n_i(\mathrm{Ag^+}) = 2{,}00 \times 10^{-3}$ mol (1.5.2) ; $C_1 = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_E = 10{,}0$ mL (3.3)

Les ions argent présents au départ ont été soit consommés, soit laissés en solution : $n_i(\mathrm{Ag^+}) = n_C(\mathrm{Ag^+}) + n_r(\mathrm{Ag^+})$, donc :

$n_C(\mathrm{Ag^+}) = n_i(\mathrm{Ag^+}) - C_1\,V_E = 2{,}00 \times 10^{-3} - 1{,}00 \times 10^{-1} \times 10{,}0 \times 10^{-3}$

$$n_C(\mathrm{Ag^+}) = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

PIÈGE
Laisser V_E en millilitres : le produit $C_1\,V_E$ vaudrait 1,00 mol, bien plus que la quantité initiale. Un résultat négatif doit alerter sur une erreur d'unité.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2.00 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-1} \times 10.0 \times 10^{-3}$

$\approx$ 0.001

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

Données utiles $n_C(\mathrm{Ag^+}) = 1{,}00 \times 10^{-3}$ mol (3.5) ; $M(\mathrm{Ag}) = 107{,}9\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

Chaque ion argent consommé donne un atome d'argent déposé : $n(\mathrm{Ag}) = n_C(\mathrm{Ag^+})$.

$m(\mathrm{Ag}) = n_C(\mathrm{Ag^+})\,M(\mathrm{Ag}) = 1{,}00 \times 10^{-3} \times 107{,}9 = 0{,}108$ g

$$m(\mathrm{Ag}) = 0{,}108\ \mathrm{g} \approx 0{,}11\ \mathrm{g}$$, valeur attendue.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.00 \times 10^{-3} \times 107.9$

$\approx$ 0.1079

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

Données utiles $m(\mathrm{Ag}) = 0{,}13$ g (1.5.4) ; $m(\mathrm{Ag}) = 0{,}11$ g (3.6)

Les deux masses ont le même ordre de grandeur, mais le titrage donne une valeur plus faible : 0,11 g au lieu de 0,13 g.

Le calcul de la question 1.5.4 suppose que tous les électrons reçus par la bague réduisent des ions argent. Or une autre réduction est possible à la cathode (1.2) : $2\,\mathrm{H^+(aq)} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{H_2(g)}$, d'autant que l'électrolyse produit des ions $\mathrm{H^+}$. Les électrons ainsi utilisés ne déposent pas d'argent.

Écart d'environ 0,02 g : une partie des électrons a réduit des ions $\mathrm{H^+}$, la masse réellement déposée est celle du titrage.

COMPRENDRE

Environ 84 % des électrons ont servi au dépôt d'argent. Le titrage mesure ce qui a réellement disparu de la solution ; le calcul par la charge ne donne qu'une masse maximale.

À LA CALCULATRICE

