Spécialité : Purification du cuivre

Bac S 2006 Polynésie (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Première partie. Compléter le schéma de l'électrolyse : sens du courant I, sens de déplacement des électrons, des cations et des anions, anode et cathode.

Le courant sort par la borne $+$ du générateur ; dans les fils, les électrons circulent en sens inverse.

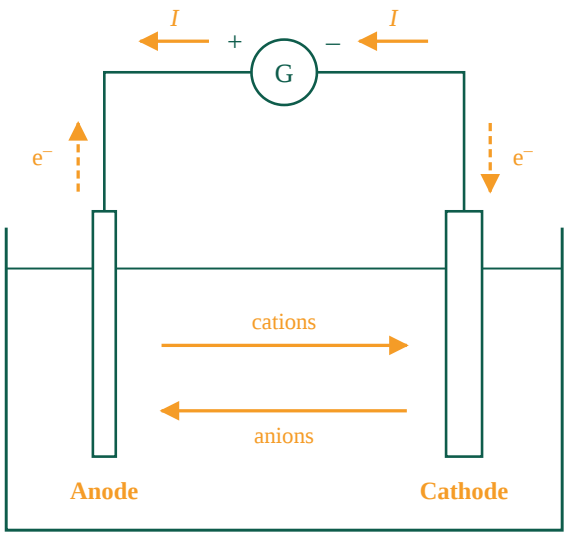
L'électrode reliée à la borne $+$ cède des électrons au circuit : il s'y produit une oxydation, c'est l'anode. L'électrode reliée à la borne $-$ reçoit des électrons : c'est la cathode (réduction).

Dans la solution, les cations se déplacent dans le sens du courant, vers la cathode ; les anions vont vers l'anode.

Anode : électrode de gauche, reliée à la borne $+$; cathode : électrode de droite, reliée à la borne $-$ (schéma complété ci-dessous).

PIÈGE
Dessiner des électrons dans la solution. Les électrons ne circulent que dans les fils et les électrodes ; dans la solution, le courant est porté par les ions.

MÉTHODE
Anode = oxydation, cathode = réduction, toujours. Dans une électrolyse, c'est le générateur qui impose le sens : l'anode est reliée à sa borne $+$, contrairement à une pile où l'anode est le pôle $-$.



1 · Annexe complétée (ajouts en orange)

2 Première partie. La transformation qui se produit lors d'une électrolyse est-elle une réaction d'oxydoréduction spontanée ou forcée ? Justifier.

Sans générateur, il ne se passe rien entre les électrodes et la solution. La transformation n'a lieu que parce que le générateur impose le passage du courant et fournit l'énergie électrique nécessaire.

C'est une transformation **forcée**.

COMPRENDRE
Une pile fonctionne spontanément et fournit de l'énergie électrique ; un électrolyseur en reçoit. Ici, l'énergie apportée sert à déplacer le cuivre d'une électrode à l'autre.

3 Première partie. Écrire les équations des transformations qui se déroulent aux électrodes.

À l'anode (cuivre impur), oxydation du métal :
$\mathrm{Cu\,(s) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$

À la cathode, réduction des ions cuivre II : $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)}$

Anode : $\mathrm{Cu\,(s) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$; cathode : $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)}$

PIÈGE
Inverser les deux demi-équations. L'énoncé donne la réponse : le métal de l'anode « passe à l'état d'ions », les ions « subissent une réduction » à la cathode.

4 Première partie. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se déroule dans l'électrolyseur.

Les deux demi-équations échangent chacune deux électrons : on les additionne membre à membre, en repérant l'électrode par un indice.

$\mathrm{Cu\,(s)_{anode} + Cu^{2+}\,(aq) = Cu^{2+}\,(aq) + Cu\,(s)_{cathode}}$

COMPRENDRE
Sans les indices, l'équation semblerait ne rien dire. Elle traduit un transport : le cuivre quitte l'anode impure et se dépose, pur, sur la cathode.

5 Première partie. Pourquoi qualifie-t-on cette électrolyse d'électrolyse à « anode soluble » ?

Le métal de l'anode est lui-même le réactif de l'oxydation : $\mathrm{Cu\,(s) = Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$. Les atomes de cuivre passent en solution sous forme d'ions.

L'anode est consommée : elle s'amincit comme si elle se dissolvait dans la solution.

6 Première partie. La concentration en ions cuivre II de la solution électrolytique varie-t-elle au cours de l'électrolyse ? Justifier.

Les deux électrodes sont traversées par la même quantité d'électrons. Pour deux électrons échangés, un ion $\mathrm{Cu^{2+}}$ est formé à l'anode et un ion $\mathrm{Cu^{2+}}$ est consommé à la cathode.

La quantité d'ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ en solution reste donc la même, dans un volume de solution inchangé.

La concentration $[\mathrm{Cu^{2+}}]$ ne varie pas.

COMPRENDRE
On le lit aussi dans l'équation de la question 4 : $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)}$ figure avec le même nombre stœchiométrique dans les deux membres.

7 Première partie. À l'aide du diagramme de prédominance de l'ion $\mathrm{Cu^{2+}}$, expliquer qualitativement pourquoi on ajoute de l'acide sulfurique dans la solution électrolytique.

Données utiles $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)}$ pour $\mathrm{pH} < 5$; $\mathrm{Cu(OH)_2\,(s)}$ pour $\mathrm{pH} > 5$

L'acide sulfurique maintient la solution à un pH nettement inférieur à 5 : l'élément cuivre y est alors sous forme d'ions $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)}$.

À un pH supérieur à 5, il se formerait le solide $\mathrm{Cu(OH)_2}$: les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ quitteraient la solution et ne pourraient plus être réduits à la cathode.

L'acide garde le cuivre dissous sous forme $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq)}$, seule forme qui se dépose à la cathode.

COMPRENDRE
Le diagramme du sujet porte « $\mathrm{Cu(HO)_2}$ » : il s'agit de l'hydroxyde de cuivre II, $\mathrm{Cu(OH)_2}$. L'acide apporte aussi des ions, qui améliorent la conduction de la solution.

1 Deuxième partie. La plaque d'acier à recouvrir de cuivre doit-elle jouer le rôle de l'anode ou de la cathode ?

Le cuivre métallique se forme par la réduction $\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)}$. Une réduction a lieu à la cathode.

La plaque d'acier doit être la **cathode** (reliée à la borne $-$ du générateur).

2 Deuxième partie. Exprimer la quantité d'électricité Q qui a traversé le circuit pendant l'électrolyse en fonction de I et Δt.

L'intensité du courant est constante.

$$Q = I \times \Delta t$$

PIÈGE
Pour l'application numérique, I doit être en ampères et Δt en secondes : $4{,}00 \times 10^2$ mA $= 0{,}400$ A et $30{,}0$ min $= 1{,}80 \times 10^3$ s.

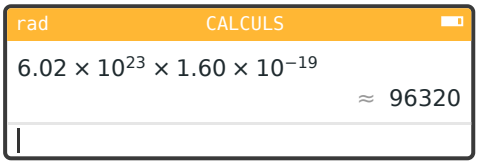
3 Deuxième partie. Exprimer Q en fonction de n_e (quantité de matière d'électrons transférée), N_A et e.

n_e moles d'électrons représentent $n_e \times N_A$ électrons, chacun portant la charge e en valeur absolue.

$$Q = n_e \times N_A \times e$$

COMPRENDRE
Le produit $N_A \times e$ est la charge d'une mole d'électrons, environ $9{,}63 \times 10^4$ C $\cdot$ mol^{-1} : c'est la constante de Faraday.

À LA CALCULATRICE



4 Deuxième partie. Exprimer n_e en fonction de n_{Cu} (quantité de matière de cuivre formée).

D'après $\text{Cu}^{2+}\,(\text{aq}) + 2\,\text{e}^- = \text{Cu}\,(\text{s})$, il faut deux moles d'électrons pour former une mole de cuivre.

$$n_e = 2\,n_{\text{Cu}}$$

PIÈGE
Écrire $n_e = \dfrac{n_{\text{Cu}}}{2}$. Il circule plus d'électrons qu'il ne se dépose d'atomes de cuivre : deux par atome.

5 Deuxième partie. Déduire des questions précédentes l'expression littérale de n_{Cu} puis de m_{Cu}, masse de cuivre déposée sur la plaque. Calculer cette masse.

Données utiles $I = 4{,}00 \times 10^2$ mA ; $\Delta t = 30{,}0$ min ; $M(\text{Cu}) = 63{,}5$ g $\cdot$ mol^{-1} ; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1} ; $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C

On égale les deux expressions de Q : $I\,\Delta t = n_e\,N_A\,e = 2\,n_{\text{Cu}}\,N_A\,e$, donc

$$n_{\text{Cu}} = \frac{I\,\Delta t}{2\,N_A\,e} \qquad \text{et} \qquad m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}}\,M(\text{Cu}) = \frac{I\,\Delta t\,M(\text{Cu})}{2\,N_A\,e}$$

Avec $I = 0{,}400$ A et $\Delta t = 30{,}0 \times 60 = 1{,}80 \times 10^3$ s :

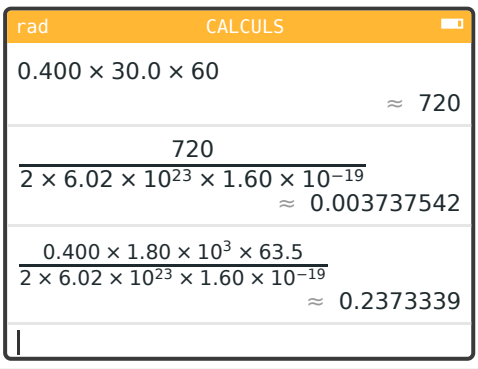
$$m_{\text{Cu}} = \frac{0{,}400 \times 1{,}80 \times 10^3 \times 63{,}5}{2 \times 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19}} = 0{,}237 \text{ g}$$

$m_{\text{Cu}} = 0{,}237$ g $= 2{,}37 \times 10^{-1}$ g, soit $n_{\text{Cu}} = 3{,}74 \times 10^{-3}$ mol

COMPRENDRE
Toutes les données ont trois chiffres significatifs : le résultat en garde trois. Le « 2 » et le « 60 » sont des nombres exacts, ils ne limitent pas la précision.

MÉTHODE
Chaîne à retenir pour toute électrolyse ou pile : $Q = I\,\Delta t$, puis $n_e = \dfrac{Q}{N_A\,e}$, puis la demi-équation pour passer de n_e au métal, enfin $m = n\,M$.

À LA CALCULATRICE



6 Deuxième partie. On observe en réalité une variation de masse de la lame de cuivre $|\Delta m| = 2{,}41 \times 10^{-1}$ g. Proposer une explication.

Données utiles $m_{Cu} = 0{,}237$ g (Q5) ; anode contenant 98 à 99,5 % de cuivre

La lame de cuivre est l'anode. D'après l'équation de l'électrolyse, elle perd autant de cuivre qu'il s'en dépose à la cathode, soit $0{,}237$ g. Or elle a perdu $0{,}241$ g, soit $0{,}004$ g de plus.

La lame n'est pas en cuivre pur : quand le cuivre est oxydé, les impuretés qu'il retenait se détachent et tombent au fond de la cuve ou restent en suspension.

L'écart, environ 4 mg, est la masse des impuretés libérées par l'anode.

COMPRENDRE

Vérification : $\dfrac{0{,}237}{0{,}241} \approx 0{,}98$. La lame contiendrait environ 98 % de cuivre, ce qui est cohérent avec la pureté de l'anode annoncée par l'énoncé.

À LA CALCULATRICE

