2003/09 Polynésie 6,5 points
Exercice 1 Autour d'une transformation dans le domaine de l'oxydo-réduction

Données :

- Réaction entre le métal cuivre et l'ion argent (I) :

Équation: $2\ Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} = 2\ Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$
Constante d'équilibre associée : $K = 2{,}2.10^{15}$

- Couleur des ions en solution :

$Ag^{+}_{(aq)}$	incolore
$NO_3^{-}{}_{(aq)}$	incolore
$Cu^{2+}_{(aq)}$	bleue

- Unités : 1 Faraday = $96{,}5.10^{3}$ C.mol^{-1}
  1 A.h = $3{,}6.10^{3}$ C
- Masse molaire du cuivre : 63,5 g.mol^{-1}
- Définition : La capacité, noté χ , d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir avant d'être usée .

A. Étude d'une réaction d'oxydoréduction lorsque les deux réactifs sont directement en contact.

1. Un bécher contient un volume $V_1 = 20$ mL de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1} .
On ajoute $V_2 = 20$ mL de solution de nitrate de cuivre de concentration $C_2 = 5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.
On obtient une solution dans laquelle coexistent les ions Ag^{+} , Cu^{2+} et NO_3^{-} .
Calculer les concentrations initiales des $[Ag^{+}]_i$ et $[Cu^{2+}]_i$ dans le becher.

2. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre et un fil d'argent bien décapés.
2.1. Écrire l'expression littérale du quotient de réaction Q_r correspondant à la réaction dont l'équation est écrite dans les données ci-dessus.

2.2. Calculer la valeur notée $Q_{r,\,i}$ du quotient de réaction dans l'état initial du système.

2.3. Pourquoi peut-on en déduire que le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation ?

2.4. Quelle observation expérimentale devrait, après quelques minutes, venir confirmer le sens d'évolution de la transformation ?

2.5. Le cuivre est en excès. Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, la concentration en Cu^{2+} est de $5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1} . Montrer que les ions Ag^{+} sont à l'état de trace en calculant leur concentration.
Conclure sur le caractère de la transformation.

B. Constitution et étude d'une pile :

On dispose du matériel suivant :

- Un petit bécher contenant un volume V_1 = 20 mL de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}.
- Un petit bécher contenant un volume V_2 = 20 mL de solution de nitrate de cuivre de concentration $C_2 = 5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.
- Un fil de cuivre, de masse m = 1,0 g et un fil d'argent, bien décapés et équipés d'un dispositif de connexion électrique.
- Un pont salin contenant une solution ionique saturée de nitrate de potassium.

1. Faire un schéma annoté de la pile qu'il est possible de constituer à partir du matériel disponible.

2. Un ampèremètre en série avec un conducteur ohmique de résistance R = 100 Ω est placé entre les bornes de la pile. Le conducteur ohmique est parcouru par un courant de très faible intensité dans le sens de l'argent vers le cuivre.

2.1. En déduire le sens de circulation des électrons dans le conducteur ohmique.

2.2. Interpréter alors le fonctionnement de la pile en écrivant les deux demi-équations aux électrodes.

2.3. Le sens de la réaction spontanée est-il en accord avec celui déterminé dans la partie A question 2.3. ?

2.4. Quel(s) rôle(s) joue le pont salin ? Indiquer sur votre schéma le mouvement des porteurs de charge dans le pont.

3. On laisse fonctionner le système pendant une durée suffisamment longue pour que la pile ne débite plus.

3.1. Construire le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement de la transformation).

3.2. Quel est le réactif limitant ?

3.3. Quelle est la concentration en ion cuivre (II) en fin de réaction ?

3.4. Déterminer la quantité d'électricité qui a traversé la résistance depuis l'instant où la pile a commencé à débiter jusqu'à l'instant où la pile s'arrête de fonctionner.

3.5. En déduire la valeur de la capacité χ de cette pile exprimée en A.h.