Etude de la pile cuivre argent

Bac S 2003 Liban (ancien programme) · Exercice 1 **3 points** **Durée conseillée 39 min**

1 Parmi les deux réactions possibles, quelle est celle associée à la transformation chimique du système ?

Le dépôt gris est de l'argent métallique $\mathrm{Ag(s)}$ qui se forme. La teinte bleue, due aux ions $\mathrm{Cu^{2+}(aq)}$, se renforce : ces ions sont produits.

Argent solide et ions cuivre (II) sont donc les produits de la transformation.

Réaction (1) : $\mathrm{Cu(s) + 2\,Ag^{+}(aq) = 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(aq)}$

MÉTHODE
Relier chaque observation à une espèce : une couleur qui s'intensifie signale une espèce colorée formée, un dépôt signale un solide formé. Les espèces formées sont à droite de l'équation.

2 Rappeler le critère d'évolution spontanée.

On compare le quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ à la constante d'équilibre K de la réaction :

- si $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct de l'équation ;
- si $Q_{r,i} > K$, le système évolue dans le sens inverse ;
- si $Q_{r,i} = K$, le système est à l'équilibre, il n'évolue pas.

Le système évolue spontanément de façon que Q_r se rapproche de K.

PIÈGE
$Q_{r,i}$ et K doivent être écrits pour la même équation, lue dans le même sens. Ici $K_2 = 1/K_1$: changer de sens d'écriture inverse la constante et le quotient.

3 Calculer le quotient de réaction initial puis, avec le critère d'évolution spontanée, montrer que le sens d'évolution prévu est compatible avec les observations de l'élève.

Données utiles $V_1 = 50$ mL ; $C_1 = 1{,}0\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $V_2 = 50$ mL ; $C_2 = 0{,}50\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $K_1 = 2{,}1 \times 10^{15}$

Concentrations initiales dans le mélange, de volume $V_1 + V_2 = 100$ mL :

$$[\mathrm{Cu^{2+}}]_i = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1{,}0 \times 50}{100} = 0{,}50\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

$$[\mathrm{Ag^{+}}]_i = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0{,}50 \times 50}{100} = 0{,}25\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

Pour la réaction (1), les solides n'apparaissant pas dans le quotient :

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]_i}{[\mathrm{Ag^{+}}]_i^2} = \frac{0{,}50}{0{,}25^2} = 8{,}0$$

$Q_{r,i} < K_1$: le système évolue dans le sens direct de (1). Il se forme de l'argent (dépôt gris) et des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ (bleu plus intense).

$Q_{r,i} = 8{,}0 < K_1 = 2{,}1 \times 10^{15}$: évolution dans le sens direct de (1), conforme aux observations.

PIÈGE
Utiliser C_1 et C_2 sans tenir compte de la dilution : chaque solution est diluée deux fois lors du mélange. Autre oubli fréquent : le carré sur $[\mathrm{Ag^{+}}]$, imposé par le nombre stœchiométrique 2.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les données. Avec la réaction (2), on trouverait $Q_{r,i} = 0{,}125 > K_2$: évolution en sens inverse de (2), donc la même conclusion.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{1.0 \times 50}{100} \approx 0.5$

$\frac{0.50 \times 50}{100} \approx 0.25$

$\frac{0.50}{0.25^2} \approx 8$

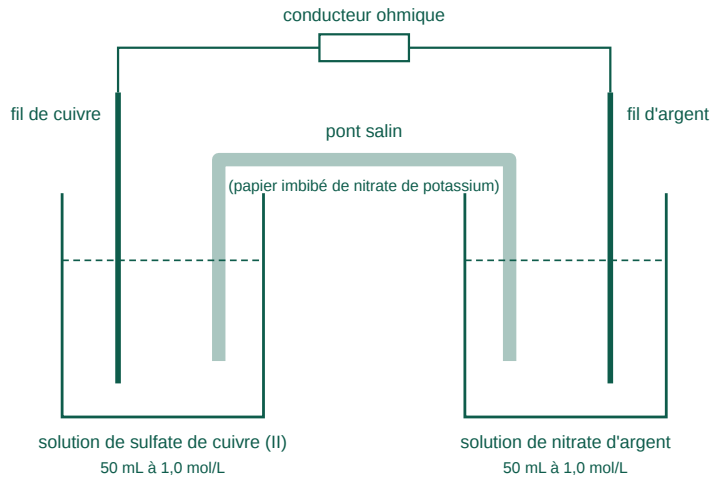
$\frac{0.25^2}{0.50} \approx 0.125$

1 Faire un schéma de la pile réalisable avec le matériel donné.

Chaque demi-pile associe un métal à la solution contenant son cation : le fil de cuivre plonge dans la solution de sulfate de cuivre (II), le fil d'argent dans la solution de nitrate d'argent. Le papier imbibé de nitrate de potassium relie les deux solutions.

Pile : fil de cuivre dans $Cu^{2+}(aq)$, pont salin, fil d'argent dans $Ag^{+}(aq)$ (voir schéma).

PIÈGE
Mélanger les deux solutions dans un seul bécher : le transfert d'électrons serait direct, comme dans la partie A, et aucun courant ne passerait dans le circuit extérieur.



1 · Pile cuivre-argent réalisée avec le matériel fourni

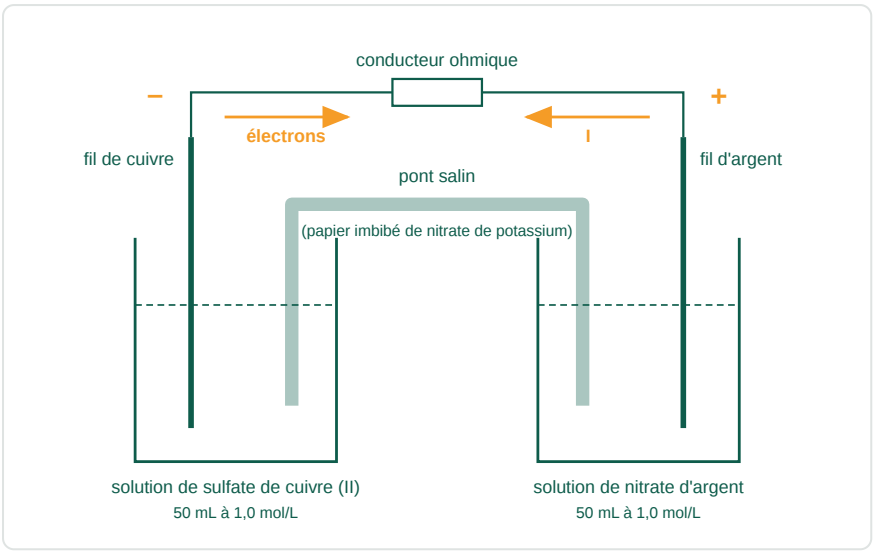
2.a Préciser sur le schéma le sens de circulation des électrons dans le circuit et la polarité des électrodes.

Dans le circuit extérieur, le courant sort de la borne positive de la pile et rentre par la borne négative. Il va de l'argent vers le cuivre : le fil d'argent est la borne $+$, le fil de cuivre la borne $-$.

Les électrons circulent en sens inverse du courant : du cuivre vers l'argent.

Cuivre : pôle $-$; argent : pôle $+$; électrons du fil de cuivre vers le fil d'argent par le circuit extérieur.

COMPRENDRE
Les électrons ne circulent que dans les métaux. Dans les solutions et le pont salin, le courant est assuré par les ions, ce qui ferme le circuit et maintient les solutions électriquement neutres.



2.a · Schéma complété : sens des électrons et polarité des électrodes

2.b Écrire les équations des réactions modélisant les transformations ayant lieu à chaque électrode.

Électrode de cuivre (pôle $-$) : elle fournit des électrons au circuit, il s'y produit une oxydation (anode).

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

Électrode d'argent (pôle $+$) : elle reçoit les électrons, il s'y produit une réduction (cathode).

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

Cuivre : $\mathrm{Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-}$; argent : $\mathrm{Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)}$

MÉTHODE
Partir du sens des électrons : l'électrode d'où ils partent est le siège d'une oxydation, celle où ils arrivent le siège d'une réduction. Anode et oxydation commencent par une voyelle, cathode et réduction par une consonne.

2.c Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation ayant lieu dans la pile.

Les électrons cédés par le cuivre sont tous captés par les ions argent : on multiplie par 2 la réduction de $\mathrm{Ag^+}$ avant d'additionner les deux équations.

$$\mathrm{Cu(s) + 2\,Ag^+(aq) = 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(aq)}$$

COMPRENDRE
C'est la réaction (1) de la partie A. La transformation est la même, mais les réactifs sont séparés : les électrons échangés passent par le circuit extérieur, où ils sont utilisables.

2.d La pile cuivre-argent en fonctionnement est-elle un système dans l'état d'équilibre ou hors équilibre ? Justifier avec le critère d'évolution spontanée.

Données utiles $C_1 = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_2 = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $K_1 = 2{,}1 \times 10^{15}$

Les solutions ne sont pas mélangées : $[\text{Cu}^{2+}]_i = C_1$ et $[\text{Ag}^+]_i = C_2$.
Pour la réaction (1) :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2} = \frac{C_1}{C_2^2} = \frac{1{,}0}{1{,}0^2} = 1{,}0$$

$Q_{r,i} \neq K_1$: le système n'est pas à l'équilibre. Comme $Q_{r,i} < K_1$, il évolue dans le sens direct de (1), en accord avec le sens du courant observé.

$Q_{r,i} = 1{,}0 < K_1 = 2{,}1 \times 10^{15}$: la pile en fonctionnement est un système hors équilibre.

COMPRENDRE

Pendant le fonctionnement, $[\text{Cu}^{2+}]$ augmente et $[\text{Ag}^+]$ diminue : Q_r croît vers K_1. Quand $Q_r = K_1$, l'équilibre est atteint, plus aucun courant ne circule : la pile est usée.

À LA CALCULATRICE

