

CLASSE : Terminale

VOIE : Générale

DURÉE DE L'EXERCICE : 1h25

EXERCICE 1 : 6,5 points

ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE-CHIMIE

CALCULATRICE AUTORISÉE : Oui

Sujet original, non modifié. Ancien programme.
L'intégralité de cette annale est conforme au nouveau programme.

EXERCICE 1 : Un bijou peu coûteux

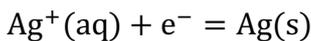
1- Bilan de l'électrolyse

1.1.

D'après l'énoncé : « sur l'électrode constituée par la bague, seul un dépôt d'argent apparaît distinctement. »

La solution dans laquelle la bague est plongée est une solution aqueuse de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$). Les ions argent se transforment en atome d'argent.

La réaction ayant lieu est donc :



C'est un gain d'électron : une réduction.

La bague en cuivre constitue la cathode pour cette électrolyse.

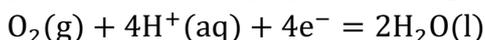
La transformation des ions argent en atome d'argent nécessite un apport d'électrons. Ainsi, la bague en cuivre doit-elle être reliée à la borne négative du générateur de tension présent dans le montage.

1.2.

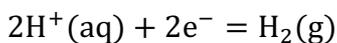
Couple oxydo-réducteur : $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

À l'électrode constituée de la bague en cuivre, seul un oxydant peut réagir. Parmi les couples donnés, les oxydants sont $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{O}_2(\text{g})$.

Nous cherchons une autre réaction susceptible de se produire. $\text{Ag}^+(\text{aq})$ a déjà été utilisé à la question précédente, la présence d'ions $\text{H}^+(\text{aq})$ n'est mentionnée nulle part dans l'énoncé. Il ne reste que $\text{O}_2(\text{g})$ présent dans l'air qui pourrait réagir à l'interface électrode, solution et air :



Cependant pour que cette réaction ait lieu, il faut un apport d'ions H^+ . En considérant qu'ils sont présents, bien que non mentionnés, il pourrait se produire la réaction

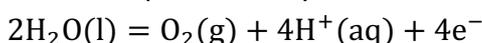


1.3.

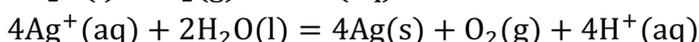
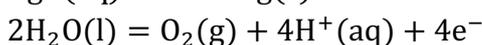
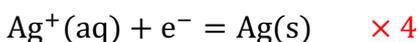
D'après l'énoncé : « Au niveau de l'électrode de graphite, on observe un dégagement gazeux ».

Au niveau de l'électrode de graphite, il se produit une oxydation. Le seul réducteur des couples donnés qui se transforme en gaz est $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

La demi-équation d'oxydoréduction susceptible de se produire à l'électrode de graphite est :



1.4.



1.5.**1.5.1.**

$$Q = n(e^-) \times F$$

$$n(e^-) \times F = Q$$

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

Or

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

D'où

$$n(e^-) = \frac{I \times \Delta t}{F}$$

$$n(e^-) = \frac{24 \times 10^{-3} \times 80 \times 60}{96500}$$

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

1.5.2.

$$n_i(\text{Ag}^+) = C \times V$$

$$n_i(\text{Ag}^+) = 4,00 \times 10^{-3} \times 500 \times 10^{-3}$$

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

Équation de la transformation chimique		$4\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) = 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$					
État du système	Avancement en mol	$n(\text{Ag}^+)$ en mol	$n(\text{H}_2\text{O})$ en mol	$n(\text{Ag})$ en mol	$n(\text{O}_2)$ en mol	$n(\text{H}^+)$ en mol	$n(e^-)$ échangés
État initial	$x = 0$	$n_i(\text{Ag}^+)$ $= 2,00 \times 10^{-3}$	Excès	0	0	Excès	0
État intermédiaire	x	$2,00 \times 10^{-3} - 4x$	Excès	$4x$	x	Excès	$4x$

Remarque : A chaque fois que la réaction se produit, 4 électrons sont échangés.

1.5.3.

$$4x = n(e^-)$$

$$x = \frac{n(e^-)}{4}$$

$$x = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{4}$$

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

1.5.4.

$$n_{\text{dép}}(\text{Ag}) = \frac{m_{\text{dép}}(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

$$\frac{m_{\text{dép}}(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = n_{\text{dép}}(\text{Ag})$$

$$m_{\text{dép}}(\text{Ag}) = n_{\text{dép}}(\text{Ag}) \times M(\text{Ag})$$

Or d'après le tableau d'avancement :

$$n_{\text{dép}}(\text{Ag}) = 4x$$

$$m_{\text{dép}}(\text{Ag}) = 4x \times M(\text{Ag})$$

$$m_{\text{dép}}(\text{Ag}) = 4 \times 3,0 \times 10^{-4} \times 107,9$$

$$m_{\text{dép}}(\text{Ag}) = 0,13 \text{ g}$$

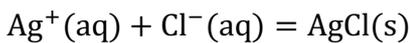
2- Choix d'une réaction support pour doser les ions argent restant après l'électrolyse.

2.1.

On observe la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$.

AgCl est un produit. Dans les solutions présente contenant $(\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}))$ et $(\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}))$, les réactifs pouvant former AgCl sont $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$.

L'équation de la réaction chimique ayant lieu dans le tube à essais est :



2.2.

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}$$

2.3.

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i}$$

Attention, nous devons calculer concentrations des solutions mélangés (la quantité de matière ne change pas mais le volume pris en compte est le volume du mélange) :

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{n_{\text{Ag}^+}^i}{V_T} = \frac{C \times V}{V + V_1}$$

$$[\text{Cl}^-]_i = \frac{n_{\text{Cl}^-}^i}{V_T} = \frac{C_1 \times V_1}{V + V_1}$$

$$Q_{r,i} = \frac{1}{\frac{C \times V}{V + V_1} \times \frac{C_1 \times V_1}{V + V_1}}$$

$$Q_{r,i} = \frac{1}{\frac{C \times V \times C_1 \times V_1}{(V + V_1)^2}}$$

$$Q_{r,i} = \frac{(V + V_1)^2}{C \times V \times C_1 \times V_1}$$

$$Q_{r,i} = \frac{(5,0 \times 10^{-3} + 1,0 \times 10^{-3})^2}{4,0 \times 10^{-3} \times 5,0 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-1} \times 1,0 \times 10^{-3}}$$

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

2.4.

$$K = 6,4 \times 10^9$$

Ainsi $Q_{r,i} < K$: la réaction évolue dans le sens direct.

C'est cohérent avec l'observation du précipité blanc de chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$.

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

3.1.

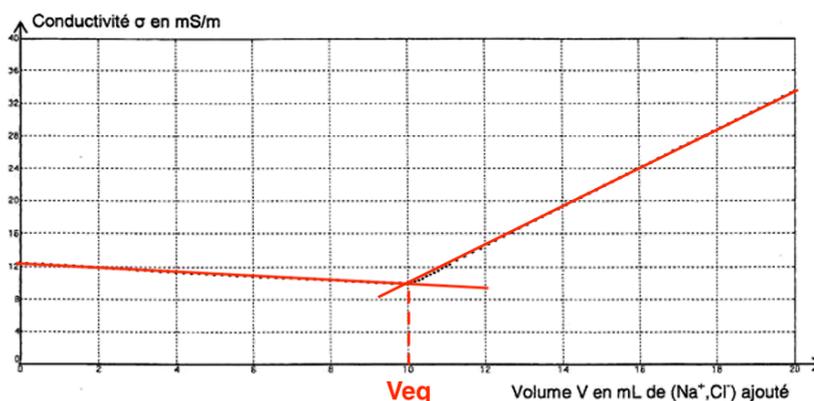
Matériel proposé	Matériel nécessaire pour le dosage
Burette de 25,0 mL	X
Becher de 1,0 L	X
Becher de 250 mL	
Becher de 50 mL	X
Conductimètre avec sa sonde	X
pH-mètre avec son électrode	
Agitateur magnétique	X
Barreau aimanté	X
Éprouvette graduée de 25 mL	
Éprouvette graduée de 100 mL	
Pipette graduée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

3.2.

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.

3.3.

Graphiquement : $V_E = 10,0$ mL



3.4.

A l'équivalence :

$$\frac{n_{r(\text{Ag}^+)}}{1} = \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{eq}}}{1}$$

$$n_{r(\text{Ag}^+)} = C_1 \times V_E$$

3.5.

$$n_{c(\text{Ag}^+)} = n_{i(\text{Ag}^+)} - n_{r(\text{Ag}^+)}$$

$$n_{c(\text{Ag}^+)} = n_{i(\text{Ag}^+)} - C_1 \times V_E$$

$$n_{c(\text{Ag}^+)} = 2,00 \times 10^{-3} - 1,00 \times 10^{-1} \times 10,0 \times 10^{-3}$$

$$n_{c(\text{Ag}^+)} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

3.6.

$$n_{(\text{Ag})} = \frac{m_{(\text{Ag})}}{M_{(\text{Ag})}}$$

$$\frac{m_{(\text{Ag})}}{M_{(\text{Ag})}} = n_{(\text{Ag})}$$

$$m_{(\text{Ag})} = n_{(\text{Ag})} \times M_{(\text{Ag})}$$

Or

$$n_{(\text{Ag})} = n_{c(\text{Ag}^+)}$$

$$m_{(\text{Ag})} = n_{c(\text{Ag}^+)} \times M_{(\text{Ag})}$$

$$m_{(\text{Ag})} = 1,00 \times 10^{-3} \times 107,9$$

$$m_{(\text{Ag})} = 0,108 \text{ g}$$

3.7.

La valeur trouvée par le dosage $m_{(\text{Ag})} = 0,108 \text{ g}$ est inférieure à celle trouvée dans la question 1.5.4.

$$m_{\text{dép}}(\text{Ag}) = 0,13 \text{ g.}$$

Cet écart peut être expliqué par :

Nous avons, pour trouver le résultat dans la question 1.5.4. considéré que l'intensité était constante (pour le calcul de l'avancement x).

Une autre réaction à lieu à l'électrode constituée de la bague en cuivre (voir question 1.2)