

Antilles 09/2009 EXERCICE I : UN BIJOU PEU COUTEUX (6,5 points)
CORRECTION © <http://labolycee.org>

1- Bilan de l'électrolyse

1.1. On veut déposer de l'argent solide sur la bague en cuivre ; la demi-équation ayant lieu sera : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$ **(1)**

Il s'agit d'une réduction qui a lieu à la **cathode**.

Le générateur fournit les électrons nécessaires à la réduction, la bague doit être reliée à la borne **négative** du générateur de tension.

1.2. L'oxydant H^+ est présent dans la solution, il peut subir une réduction selon la demi-équation de réduction :

$$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$$

1.3. À l'électrode en graphite (anode), il se produit une oxydation à l'origine d'un dégagement gazeux. Le seul réducteur présent est l'eau, on a $2\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$ **(2)**

1.4. $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$ **(1)** x4 Autant d'électrons consommés
 $2\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$ **(2)** que d'électrons formés



1.5.1. $Q = I \cdot \Delta t$ et $Q = n(\text{e}^-) \cdot F$

$$I \cdot \Delta t = n(\text{e}^-) \cdot F$$

$$n(\text{e}^-) = \frac{I \cdot \Delta t}{F} \text{ avec } \Delta t \text{ en s}$$

$$n(\text{e}^-) = \frac{24 \times 10^{-3} \times 80 \times 60}{96500} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

1.5.2. $n_i(\text{Ag}^+) = C \cdot V$

$$n_i(\text{Ag}^+) = 4,00 \times 10^{-3} \times 0,500 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

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	$n(\text{e}^-)$ échangés
État initial	$x = 0$	$n_i(\text{Ag}^+)$	Excès	0	0	Excès	0
État intermédiaire	x	$n_i(\text{Ag}^+) - 4x$	Excès	4x	x	Excès	4x

1.5.3. D'après le tableau d'avancement $4x = n(\text{e}^-)$, soit $x = n(\text{e}^-)/4$

$$x = 1,2 \times 10^{-3} / 4 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

1.5.4. D'après le tableau d'avancement $n(\text{Ag}) = 4x$ or $n(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$

donc $m(\text{Ag}) = 4x \cdot M(\text{Ag})$

$$m(\text{Ag}) = 4 \times 3,0 \times 10^{-4} \times 107,9 = 0,13 \text{ g}$$

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

2.1. $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$

2.2. $Q_r = \frac{1}{[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]}$

$$2.3. Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]_i \cdot [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]_i} = \frac{1}{\frac{C \cdot V}{V + V_1} \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V + V_1}} = \frac{(V + V_1)^2}{C \cdot V \cdot C_1 \cdot V_1}$$

$$Q_{r,i} = \frac{(5,0 \times 10^{-3} + 1,0 \times 10^{-3})^2}{4,00 \times 10^{-3} \times 5,0 \times 10^{-3} \times 1,00 \times 10^{-1} \times 1,0 \times 10^{-3}} = 1,8 \times 10^4$$

2.4. $Q_{r,i} < K$, le système chimique va évoluer dans le sens direct.

Il va se former du chlorure d'argent solide, ce qui est en accord avec le précipité blanc observé.

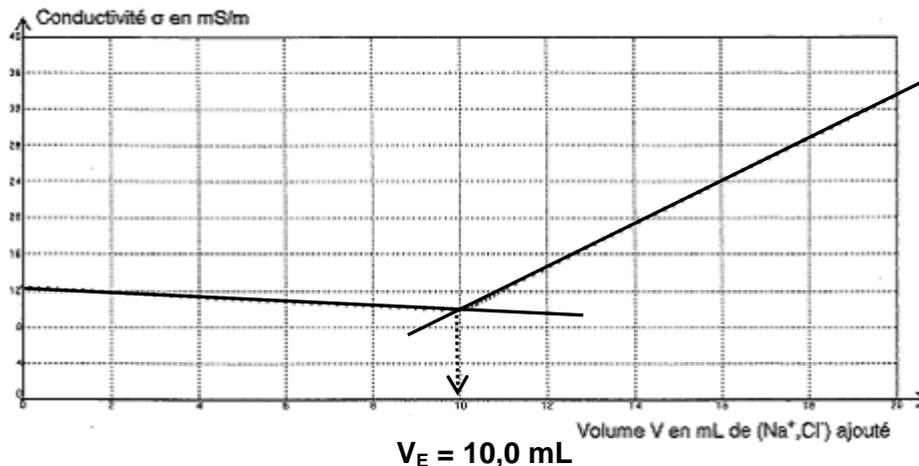
3- Détermination de la masse d'argent déposée sur la bague de cuivre

3.1. Matériel proposé	Matériel nécessaire pour le dosage
Burette de 25,0 mL	X contient la solution titrante
Bécher de 1,0 L	X contient la solution titrée
Bécher de 50 mL	X pour verser la solution titrante dans la burette
Conductimètre avec sonde	x
Agitateur magnétique	x
Barreau aimanté	x

3.2. À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

D'après l'équation de la réaction support du titrage : n_{Cl^-} versé = n_{Ag^+} restant dans la solution S après électrolyse.

3.3.



3.4. D'après 3.2., on a $n_r(\text{Ag}^+) = C_1 \cdot V_E$

3.5. $n_i(\text{Ag}^+) = n_c(\text{Ag}^+) + n_r(\text{Ag}^+)$

$n_c(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Ag}^+) - C_1 \cdot V_E$

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

3.6. $m(\text{Ag}) = n_c(\text{Ag}^+) \cdot M(\text{Ag})$

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

3.7. La valeur obtenue est inférieure à celle trouvée à la question 1.5.4. (0,13 g). Il est possible que la réaction $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$ ait lieu en même temps au niveau de la bague, ce qui entraînerait une consommation d'électrons.

Or pour calculer la masse d'argent déposée, on considère que tous les électrons étaient consommés par la seule réduction de Ag^+ . Ce qui explique que la masse d'argent trouvée par dosage est inférieure à celle calculée à l'issue de l'électrolyse.