

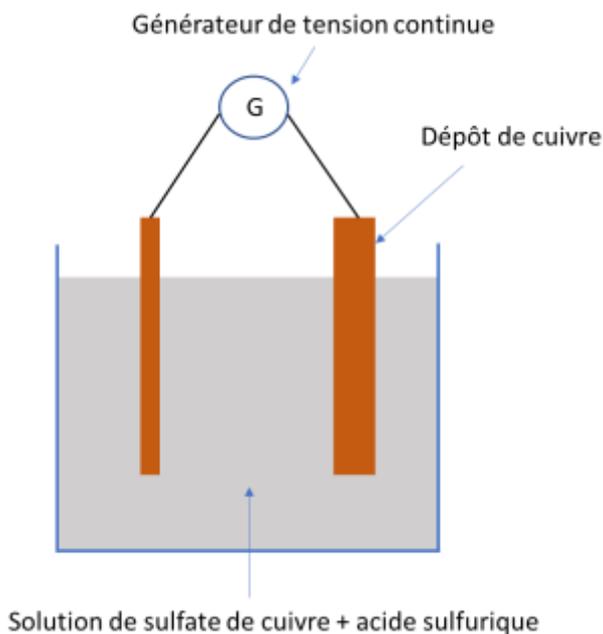
Devoir sur Table A13 – 12 Juin 2019

Enseignant (L.Gry)

Exercice 1 : Purification du cuivre (10 pts)

Le cuivre peut être purifié par un procédé d'électrolyse utilisant une anode et une cathode en cuivre plongées toutes deux dans une même solution de sulfate de cuivre acidifiée avec de l'acide sulfurique. L'électrode à purifier se décompose en libérant les ions Cu^{2+} du réseau métallique, lesquels sont solvatés par les molécules d'eau de la solution en ions $Cu_{(aq)}^{2+}$. La seconde électrode voit du cuivre se déposer à sa surface.

1. Compléter le schéma en y indiquant le sens de déplacement des électrons dans le circuit, des ions positifs $Cu_{(aq)}^{2+}$ et $H_{(aq)}^+$ (cations) et des ions négatifs $SO_4^{2-}_{(aq)}$ (anions) dans la solution. Faire apparaître la borne + et la borne – du générateur et en déduire l'anode et la cathode (1,5 pt) .



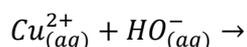
2. La transformation qui se produit est-elle une réaction spontanée ou forcée ? Justifier (1 pt)

3. Ecrire les transformations qui se produisent à l'anode et à la cathode (1 pt).

4. En déduire l'équation bilan de la réaction (0,5 pt).

5. La concentration en ion cuivre II dans la solution varie-t-elle au cours du temps ? (0,5 pt)

6. La solubilité de l'hydroxyde de cuivre II dans l'eau pure est de $9,75 \times 10^{-6} \text{ g/L}$ autrement dit très faible. Ceci s'explique par la forte réactivité de l'ion cuivre II avec l'ion hydroxyde HO^- . Compléter et équilibrer la réaction de précipitation conduisant à l'hydroxyde de cuivre (0,5 pt) :



7. Une réaction parasite tend à faire réagir des molécules d'eau à la cathode pour y réduire l'élément hydrogène, ce qui conduit à un dégagement gazeux à cette électrode. Identifier le gaz formé et le couple concerné puis écrire la demi-équation d'échange électronique. Expliquer alors pourquoi l'électrolyse se déroule en milieu acidifié (1,5 pts).

8. A l'aide du montage décrit au 1) on désire déposer par électrolyse une couche de cuivre sur une plaque d'acier. Lors de l'électrolyse d'une durée $\Delta t = 20,0 \text{ min}$, l'intensité du courant est constante et vaut $I = 400 \text{ mA}$.

a) La plaque d'acier doit-elle jouer le rôle de cathode ou d'anode ? (0,5 pt)

b) Exprimer la quantité d'électricité Q qui a traversé le circuit pendant l'électrolyse en fonction de I et Δt . (0,5 pt)

c) Exprimer Q en fonction du nombre de moles d'électrons transférés au cours de l'électrolyse et du Faraday F dont on rappellera la définition. (1 pt)

d) En déduire l'expression littérale de la masse du cuivre m_{Cu} déposée sur la plaque d'acier en fonction de $I, \Delta t, M(Cu), F$ et faire l'application numérique avec les données suivantes : $M(Cu) = 63,5 \text{ g/mol}, I = 400 \text{ mA}, F = 96300 \text{ C}$. (1,5 pt).

Exercice 2 : Pile Cuivre-Etain (6 pts)

On réalise une pile cuivre étain de la façon suivante. Dans un premier bécher, on plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre et dans un second bécher, on plonge une lame d'étain dans une solution de chlorure d'étain. On relie les deux solutions par un pont gélifié contenant une solution de chlorure de potassium. On part d'une situation initiale où les concentrations en ions étain et en ions cuivre sont identiques et égales à $0,1 \text{ mol/L}$.

1) Ecrire les demi-équations d'échange électronique des couples concernés puis en déduire l'équation bilan (1,5 pt)

2) Faire un schéma légendé de la pile. On fera apparaître le sens de déplacement des différents porteurs de charge, électrons dans le circuit, ions dans les solutions, le nom des électrodes, le sens positif du courant, la borne + et la borne – de cette pile (1,5 pts)

3) Donner l'expression littérale puis la valeur des potentiels de Nernst de chacun des deux couples dans la situation initiale. On donne à 25°C : $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ(Sn^{2+}/Sn) = -0,14 \text{ V}$. (1 pt)

4) En déduire la valeur de la force électromotrice de la pile dans la situation initiale (1 pt)

5) On rappelle qu'une réaction chimique du type $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ est caractérisée par le fait qu'à l'équilibre, les activités des divers réactifs et produits intervenants dans la réaction vérifient une loi de la forme :

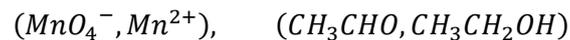
$$K = \frac{a(C)^\gamma a(D)^\delta}{a(A)^\alpha a(B)^\beta}$$

où K est une constante dépendant de la température à laquelle se déroule la réaction. Si K est très grand devant 1 (de l'ordre de 100 fois supérieur) la réaction est considérée comme totale.

Déterminer l'expression de la constante de la réaction d'oxydoréduction mise en œuvre dans la pile étudiée et donner sa valeur. En déduire si la réaction peut être considérée comme totale. (1 pt)

Exercice 3 : Oxydation des vapeurs d'alcool par l'ion permanganate en milieu acide (4 pts)

On s'intéresse à l'oxydation des vapeurs d'alcool par l'ion permanganate. Les couples concernés sont :

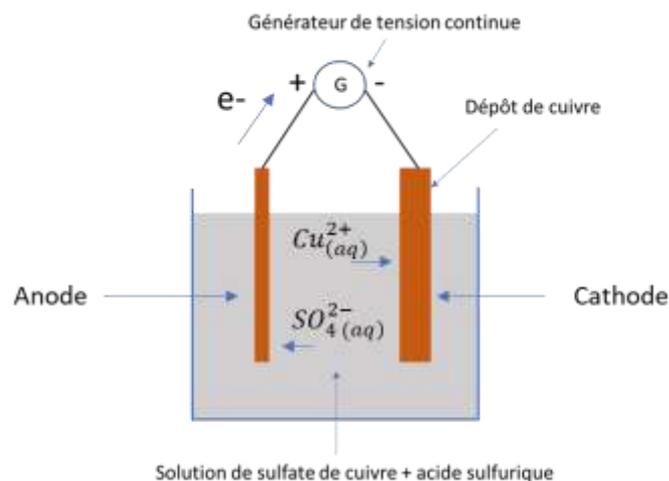


- 1) Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément Mn dans MnO_4^- et vérifier que c'est bien l'oxydant du couple concerné (1 pt).
- 2) Ecrire les deux demi-équations d'échange électronique et en déduire l'équation bilan (2 pts)
- 3) Donner l'expression littérale du potentiel de Nernst associé au couple (MnO_4^-, Mn^{2+}) (1 pt)
- 4) BONUS : L'oxydation de l'éthanol peut-elle se faire avec une solution de permanganate de potassium ? Justifier (1 pt)

Correction

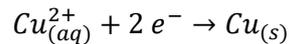
Exercice 1

1)

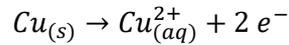


2) Il s'agit d'une réaction forcée. Le générateur fournit l'énergie nécessaire pour oxyder le cuivre à l'anode et le réduire à la cathode

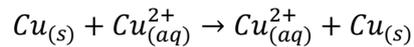
3) à la cathode, l'ion cuivre est réduit :



A l'anode, le cuivre est oxydé :

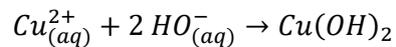


4) Bilan :

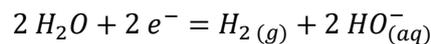


5) Non

6)



7) le gaz qui se forme est du dihydrogène et le couple concerné est $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$. La demi-équation d'échange électronique est :



Cette réaction tend à rendre basique la solution à la cathode ce qui provoque la précipitation des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ selon la réaction décrite en 6) et empêche la réduction de ces derniers en cuivre métal. Voilà pourquoi on acidifie la solution.

8)

a) La plaque d'acier est la cathode car c'est là que les ions cuivre doivent être réduits en atomes de cuivre venant se fixer au réseau métallique de la plaque d'acier.

b)

$$Q = I \Delta t$$

c) Le faraday est la charge portée par une mole d'électrons soit :

$$F = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 96300 \text{ C}$$

Ainsi, si $n_{e^{-}}$ désigne le nombre de moles d'électrons ayant été échangés à une électrode :

$$Q = n_{e^{-}} F$$

d) De la réaction se déroulant à la cathode on tire :

$$n_{e^{-}} = 2 n_{\text{Cu}}$$

Soit :

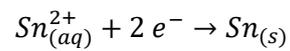
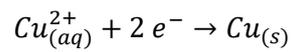
$$\frac{Q}{F} = 2 \frac{m_{\text{Cu}}}{M(\text{Cu})}$$

D'où :

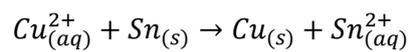
$$m_{Cu} = \frac{M(Cu) I \Delta t}{2 F} = \frac{63,5 \times 0,4 \times 20 \times 60}{2 \times 96300} \approx 0,158 \text{ g} = 158 \text{ mg}$$

Exercice 2

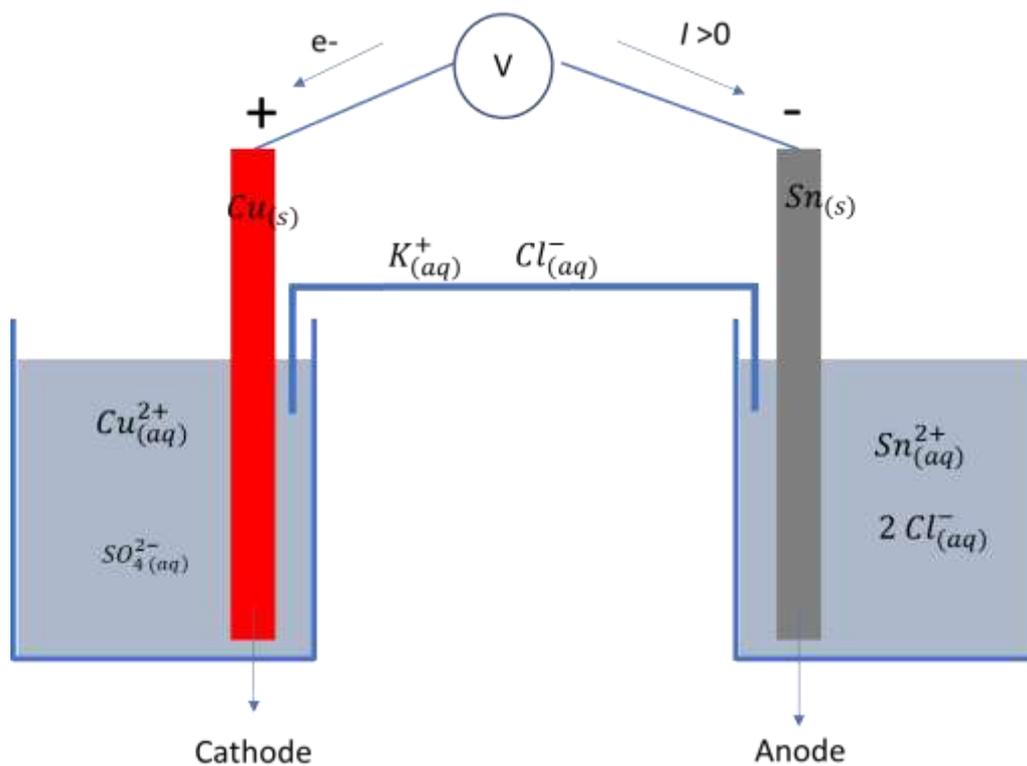
1)



Le potentiel standard du couple $(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)})$ est supérieur de plus de quelques dixièmes de volts au potentiel du couple $(Sn_{(aq)}^{2+}/Sn_{(s)})$ l'électrode de cuivre est donc la borne positive et le lieu de la réduction des ions cuivre, c'est donc la cathode. L'équation bilan est :



2)



3)

$$\begin{aligned} E(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) &= E^\circ(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) + \frac{RT}{2F} \ln([\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]) \\ &= 0,34 + 0,06 \log(10^{-1}) = 0,34 - 0,06 = 0,28 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(\text{Sn}_{(aq)}^{2+}, \text{Sn}_{(s)}) &= E^\circ(\text{Sn}_{(aq)}^{2+}, \text{Sn}_{(s)}) + \frac{RT}{2F} \ln([\text{Sn}_{(aq)}^{2+}]) \\ &= -0,14 + 0,06 \log(10^{-1}) = -0,14 - 0,06 = -0,20 \text{ V} \end{aligned}$$

4)

$$\text{fém} = E(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) - E(\text{Sn}_{(aq)}^{2+}, \text{Sn}_{(s)}) = 0,28 + 0,20 = 0,48 \text{ V}$$

5) à l'équilibre, la force électromotrice de la pile est nulle donc :

$$E(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) = E(\text{Sn}_{(aq)}^{2+}, \text{Sn}_{(s)})$$

Soit :

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Sn}_{(aq)}^{2+}, \text{Sn}_{(s)}) &= \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[\text{Sn}_{(aq)}^{2+}]}{[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}]}\right) \\ \frac{2F \Delta E^\circ}{RT} &= \ln(K) \end{aligned}$$

Donc :

$$K = e^{\frac{2F \Delta E^\circ}{RT}} = e^{\frac{2 \times 96300 \times 0,48}{8,314 \times 298}} \approx 1,6 \times 10^{16}$$

La réaction est donc totale.

Exercice 3 :

1) dans MnO_4^- :

$$\text{no}(\text{Mn}) + 4 \text{no}(\text{O}) = -1$$

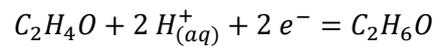
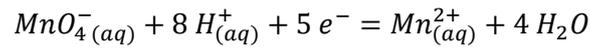
$$\text{no}(\text{Mn}) = -1 + 8 = VII$$

Dans Mn^{2+} :

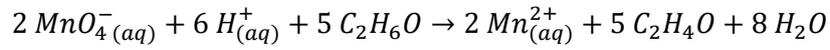
$$\text{no}(\text{Mn}) = II$$

L'espèce oxydante étant celle qui a le plus grand nombre d'oxydation, c'est donc l'élément Mn dans MnO_4^-

2)



Equation bilan :



3)

$$E(\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

4) Non, car la réaction fait intervenir l'ion H^+ et une solution de permanganate de potassium n'est pas acide.