

## EXERCICE 1

20 min

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate de plomb  $Pb_{(aq)}^{2+} + 2NO_3^{-}(aq)$ , en mettant cette solution dans un électrolyseur et en faisant circuler un courant continu d'intensité  $I = 0,7 A$  entre les deux électrodes (A) et (B) de l'électrolyseur pendant la durée  $\Delta t = 60 \text{ min}$ .

On observe pendant l'électrolyse la formation d'un dépôt métallique de plomb sur l'électrode (A) et un dégagement gazeux de dioxygène au niveau de l'électrode (B).

## Données :

- Les couples mis en jeu sont :  $Pb_{(aq)}^{2+} / Pb_{(s)}$  et  $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$  ;
- La constante de Faraday :  $1 F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Le volume molaire du gaz dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Recopier le numéro de la question et écrire à côté la réponse juste parmi les quatre réponses proposées, sans aucune justification, ni explication.

1 L'électrolyse étudiée est une transformation :

- physique                       forcée                       spontanée                       acide-base

2 Pendant cette électrolyse :

- L'électrode (A) constitue l'anode et à son voisinage le plomb s'oxyde.  
 L'électrode (A) constitue la cathode et à son voisinage les ions plomb se réduisent.  
 L'électrode (B) constitue l'anode et à son voisinage se produit une réduction.  
 L'électrode (B) constitue la cathode et à son voisinage l'eau se réduit.

3 La réaction qui se produit au niveau de l'électrode (B) est :

- $Pb_{(s)} \rightleftharpoons Pb_{(aq)}^{2+} + 2e^-$                         $2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2HO_{(aq)}^-$   
  $6H_2O_{(l)} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 4H_3O_{(aq)}^+ + 4e^-$                         $6H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H_3O_{(aq)}^+ + 4e^-$

4 Le volume  $v(O_2)$  du dioxygène formé pendant la durée  $\Delta t$  est :

- $v(O_2) \approx 0,16 \text{ mL}$                         $v(O_2) \approx 0,16 \text{ L}$                         $v(O_2) \approx 0,64 \text{ mL}$                         $v(O_2) \approx 0,64 \text{ L}$

## EXERCICE 2

20 min

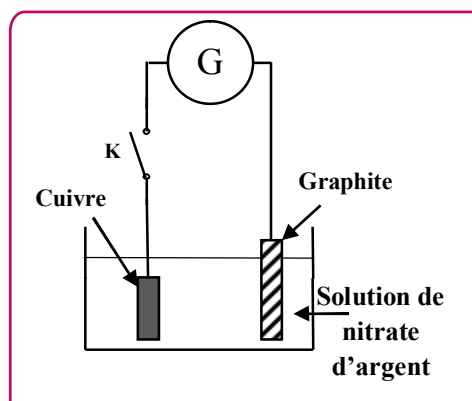
Parmi les applications de l'électrolyse, on trouve la couverture des métaux par une fine couche d'un métal afin de les protéger de la corrosion ou de les embellir.

L'objectif de cette partie de l'exercice est d'étudier l'argenture d'une plaque de cuivre par électrolyse.

## Données :

- Les couples mis en jeu:  $Ag_{(aq)}^+ / Ag_{(s)}$  et  $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$  ;
- $1F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Masse molaire atomique de l'argent:  $M(Ag) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On plonge totalement une plaque de cuivre dans une solution de nitrate d'argent  $Ag_{(aq)}^+ + NO_3^{-}(aq)$  et on la relie par un fil conducteur à l'une des deux bornes d'un générateur G. L'autre borne est reliée à une électrode de graphite comme l'indique la figure ci-contre.



Lors de la fermeture de l'interrupteur K, le générateur G délivre au circuit un courant électrique, d'intensité constante  $I = 0,4 A$ , pendant une durée  $\Delta t = 70 \text{ min}$ . Le gaz dioxygène  $O_2$  se dégage au niveau de l'électrode de graphite et le métal argent se dépose uniformément sur la plaque de cuivre. On considère que les ions nitrate ne réagissent pas au cours de l'électrolyse.

Recopier, sur la feuille de rédaction, le numéro de la question et écrire à côté, parmi les réponses proposées, la réponse juste sans aucune explication ni justification.

- 1 L'électrolyse étudiée est une transformation :
- physique       forcée       spontanée       acide-base
- 2 Au cours de l'argenture par électrolyse :
- La plaque de cuivre représente l'anode, elle est reliée à la borne négative du générateur G.  
 La plaque de cuivre représente l'anode, elle est reliée à la borne positive du générateur G.  
 La plaque de cuivre représente la cathode, elle est reliée à la borne négative du générateur G.  
 La plaque de cuivre représente la cathode, elle est reliée à la borne positive du générateur G.
- 3 L'équation chimique de la réaction à l'électrode de graphite s'écrit sous la forme :
- $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$         $2\text{O}^{2-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$   
  $6\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^-$         $\text{Cu}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$
- 4 La masse  $m(\text{Ag})$  de l'argent déposé sur la plaque de cuivre pendant la durée  $\Delta t$  est :
- $m(\text{Ag}) \approx 30 \text{ mg}$         $m(\text{Ag}) \approx 1,9 \text{ g}$         $m(\text{Ag}) \approx 0,5 \text{ g}$         $m(\text{Ag}) \approx 1,9 \text{ mg}$

## EXERCICE 3

🕒 35 min

L'électrolyse est utilisée pour recouvrir les métaux avec une couche mince d'un autre métal, comme le zingage ou l'argenture... , pour les protéger de la corrosion ou pour améliorer son aspect.

## Données :

La masse volumique de l'argent :  $\rho = 10,5 \text{ g.cm}^{-3}$  ;

La masse molaire de l'argent  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$  ;

Le volume molaire dans les conditions de l'expérience  $V_M = 25 \text{ L.mol}^{-1}$  ;

$1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

On veut argenter une assiette métallique de surface totale  $S = 190,5 \text{ cm}^2$  en couvrant sa surface avec une couche mince d'argent de masse  $m$  et d'épaisseur  $e = 20 \mu\text{m}$  .

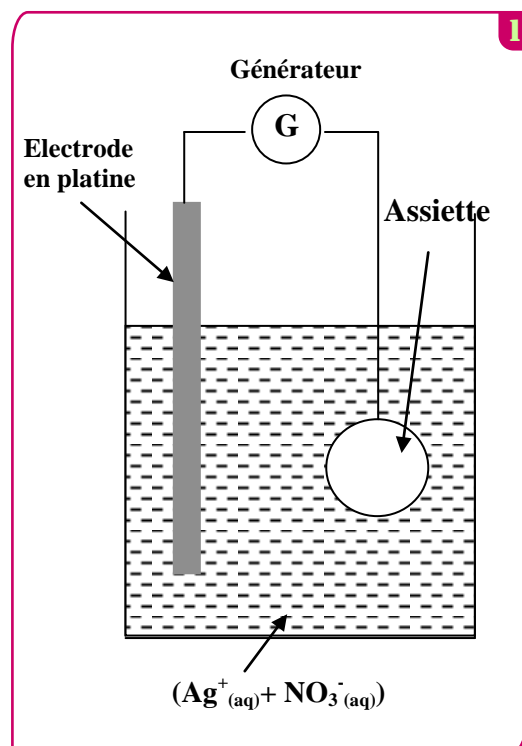
Pour atteindre cet objectif , on réalise une électrolyse dont l'assiette constitue l'une des électrodes .

Le deuxième électrode est une tige en platine inattaquable dans les conditions de l'expérience .

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) de volume  $V = 200 \text{ mL}$  (voir figure 1).

Seuls les couples  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  interviennent dans cet électrolyse .

- 1 L'assiette doit être l'anode ou la cathode ?
- 2 Ecrire l'équation bilan de l'électrolyse .
- 3 Calculer la masse  $m$  de la couche d'épaisseur  $e$  déposée sur la surface de l'assiette.
- 4 Quelle est la concentration molaire initiale minimale nécessaire de la solution de nitrate d'argent ?
- 5 L'électrolyse a lieu pendant une durée  $\Delta t = 30,0 \text{ min}$  avec un courant d'intensité constante .
- a. Dresser le tableau d'avancement de la transformation qui a lieu au niveau de la cathode, et déduire l'expression de l'intensité du courant  $I$  en fonction de  $m$  ,  $M(\text{Ag})$  ,  $F$  et  $\Delta t$  . Calculer la valeur de  $I$  .
- b. Calculer le volume  $V(\text{O}_2)$  du dioxygène formé pendant  $\Delta t$ .



## EXERCICE 4

20 min

On fait déposer une couche métallique sur des métaux tels que le fer, le cuivre, l'acier.... pour les protéger contre les corrosions ou les rendre plus résistant ou améliorer leur aspect.

**Données :**

La masse volumique du nickel :  $\mu = 8,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Les masses molaires :  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{S}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le Faraday :  $1F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

On réalise une électrolyse pour recouvrir une lame rectangulaire mince de fer dont l'épaisseur est négligeable, de longueur  $L = 10 \text{ cm}$  et de largeur  $\ell = 5 \text{ cm}$  par une couche de nickel d'épaisseur  $e$  sur chacune des deux faces de la lame.

Pour cela, on immerge totalement la lame de fer et une tige en platine dans un récipient contenant une solution de sulfate de nickel II ( $\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration massique  $C_m = 11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  et de volume  $V = 1,0 \text{ L}$ .

On relie le pôle négatif à un générateur à la lame de fer et son pôle positif à la tige de platine. Un courant électrique d'intensité constante  $I = 8,0 \text{ A}$  passe alors dans le circuit. Cet électrolyse dure 25 min.

- 1 Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu au niveau de la cathode.
- 2 Calculer la quantité de matière du nickel nécessaire pour ce recouvrement. En déduire la valeur de l'épaisseur  $e$ .
- 3 Quelle est la concentration molaire effective des ions nickel II dans la solution à la fin de ce recouvrement ?

## EXERCICE 5

35 min

**Données :** Constante de Faraday :

Ahmed et Myriam ont réalisé la pile électrique de schémas conventionnel suivant

$\ominus \text{Zn(s)} / (\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu(s)}) \oplus$  et l'ont montée dans le circuit représenté dans la figure 1 qui comprend un panneau solaire, deux ampèremètres et un interrupteur K.

– Le becher 1 contient 150 mL d'une solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  :  $[\text{Cu}^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

– Le becher 2 contient 150 mL d'une solution de sulfate de zinc ( $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  :  $[\text{Zn}^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**I. la transformation spontanée**

A l'instant  $t = 0$ , Myriam a basculé l'interrupteur K dans la position 1 ; L'ampèremètre indique alors le passage d'un courant d'intensité constante.

- 1 Préciser l'électrode qui joue le rôle de la cathode.
- 2 Calculer la quantité d'électricité  $Q$  qui passe dans le circuit pour que la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le bécher 1 soit  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

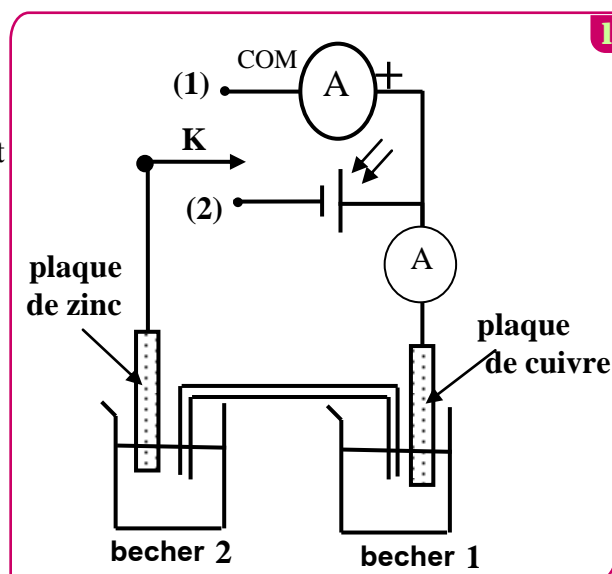
**II. La transformation forcée**

Lorsque la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est devenue  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Ahmed a basculé à l'instant

$t = 0$  l'interrupteur K dans la position 2 pour recharger la pile ;

Il constate que le panneau solaire fait passer dans le circuit un courant électrique continu d'intensité constante  $I = 15,0 \text{ mA}$ .

- 1 Indiquer l'électrode qui joue le rôle de la cathode.
- 2 Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu
- 3 Calculer la durée  $\Delta t$  nécessaire pour que la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  devienne  $[\text{Zn}^{2+}]_{\Delta} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



## EXERCICE 1

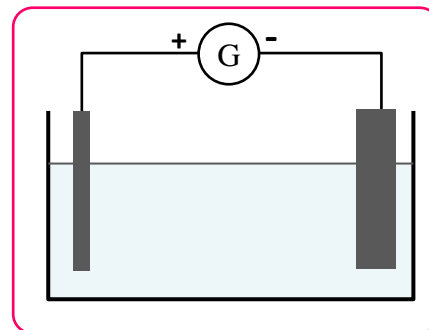
20 min

La purification des métaux par électrolyse est possible grâce à l'emploi d'une anode soluble. Le métal impur constitue l'anode : ce métal subit une oxydation et passe à l'état d'ion en solution. Les impuretés libérées tombent au fond de l'électrolyseur ou restent en suspension dans la solution.

A la cathode les ions cuivre II en solution subissent une réduction, le métal très pur se dépose. La solution électrolytique contient des ions cuivre II  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ , des ions sulfate et de l'acide sulfurique.

## Partie I

- Compléter le schéma ci-dessous en indiquant le sens du courant, le sens de déplacement des électrons, des ions positifs (cations) des ions négatifs (anions), l'anode et la cathode.
- La transformation qui se produit lors d'une électrolyse est-elle une réaction d'oxydoréduction spontanée ou forcée ? Justifier.
- Ecrire les équations des transformations qui se déroulent aux électrodes.
- En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se déroule dans l'électrolyseur.
- Pourquoi qualifie-t-on cette électrolyse d'électrolyse "à anode soluble" ?
- La concentration en ion cuivre II de la solution électrolytique varie-t-elle au cours du temps ? Justifier.



## Partie II

A l'aide du montage décrit dans la partie I, on désire déposer par électrolyse une couche de cuivre sur une plaque d'acier. Lors de l'électrolyse d'une durée  $\Delta t = 30,0$  min, l'intensité du courant est constante et vaut  $I = 400$  mA.  $M(\text{Cu}) = 63,5$  g/mol ;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup> ;  $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$  C.

- La plaque d'acier doit-elle jouer le rôle de cathode ou d'anode ?
- Exprimer la quantité d'électricité  $Q$  qui a traversé le circuit pendant l'électrolyse en fonction de  $I$  et  $\Delta t$
- Exprimer  $Q$  en fonction de  $n_e$  ( quantité de matière d'électrons au cours de l'électrolyse),  $N_A$  et  $e$ .
- Exprimer  $n_e$  en fonction de  $n_{\text{Cu}}$  ( quantité de matière de cuivre formé).
- En déduire l'expression littérale de  $n_{\text{Cu}}$ , de  $m_{\text{Cu}}$ , masse de cuivre formé. Calculer  $m_{\text{Cu}}$ .
- On observe en réalité lors de cette électrolyse une variation de masse de la lame de cuivre  $|\Delta m| = 2,41 \cdot 10^{-1}$  g. Proposer une explication.

## EXERCICE 2

20 min

C'est par oxydation que le cuivre se recouvre de « vert de gris ». La couche obtenue donne un aspect particulier aux statues, mais elle est constituée d'un sel soluble qui est toxique. L'électrolyse du cuivre consiste dans ce cas à déposer une fine couche d'étain sur toute la surface du récipient. Ce procédé est appelé étamage. L'électrolyte est constitué de sulfate d'étain,  $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  et de différents additifs.

Le récipient à étamer constitue une électrode, l'autre étant de l'étain  $\text{Sn}(\text{s})$  pur.

Données : Masse molaire de l'étain :  $M(\text{Sn}) = 119$  g·mol<sup>-1</sup> ;

Constante de Faraday :  $F = 9,65 \cdot 10^4$  C·mol<sup>-1</sup> ; le couple  $(\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Sn}(\text{s}))$ .

On considère le schéma du montage représenté ci-contre.

- L'électrolyse est-elle une transformation spontanée ? Justifier la réponse.
- On étudie les réactions aux électrodes en considérant que le solvant n'intervient pas.
- La réaction se produisant à l'électrode A reliée à la borne négative du générateur est elle une oxydation ou une réduction ? Justifier. En déduire le nom de chaque électrode.
- Ecrire l'équation de la réaction globale de cette électrolyse. Comment évolue la concentration en ions étain  $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$  dans la solution au cours de la réaction ?

L'intensité du courant électrique  $I = 250$  mA est maintenue constante pendant toute la durée  $\Delta t$  de l'électrolyse.

- Montrer alors que la durée de l'électrolyse peut être exprimée, en fonction de la masse  $m_{\text{Sn}}$  déposée, par la relation : 
$$\Delta t = \frac{2 \cdot m_{\text{Sn}} \cdot F}{I \cdot M(\text{Sn})}$$
- On veut étamer une casserole cylindrique, de diamètre  $D = 15$  cm, de hauteur  $H = 7,0$  cm, et d'épaisseur négligeable. Le dépôt d'étain doit être réalisé sur les faces interne et externe et sur une épaisseur  $e = 20$  μm.
  - Calculer la valeur de  $V$  en cm<sup>3</sup>.
  - La masse volumique de l'étain est  $\rho = 7,30$  g·cm<sup>-3</sup>. Calculer la masse d'étain nécessaire.
  - Calculer la durée minimale de l'électrolyse pour réaliser ce dépôt.

