

## 1. Session 2010 – Métropole

La photographie, ci-contre, est celle d'une « égoïste ». Il s'agit d'une théière de salon, pour une seule personne, datant du début du XIX<sup>ème</sup> siècle. Elle est en laiton (alliage de cuivre et de zinc) et, à l'origine, elle était recouverte d'argent métallique qui a disparu au fil des années.

Pour redonner à ce type de pièce leur éclat d'antan, les orfèvres savent déposer une mince couche adhérente d'argent par électrolyse. Outre l'embellissement de l'objet traité, cette opération permet de le protéger de l'attaque de l'air et des aliments acides et lui confère des propriétés germicide et bactéricide.



L'objectif de cet exercice est d'étudier le principe de cette électrolyse, dite à anode soluble, qui permet de déposer une fine couche d'argent sur une pièce métallique.

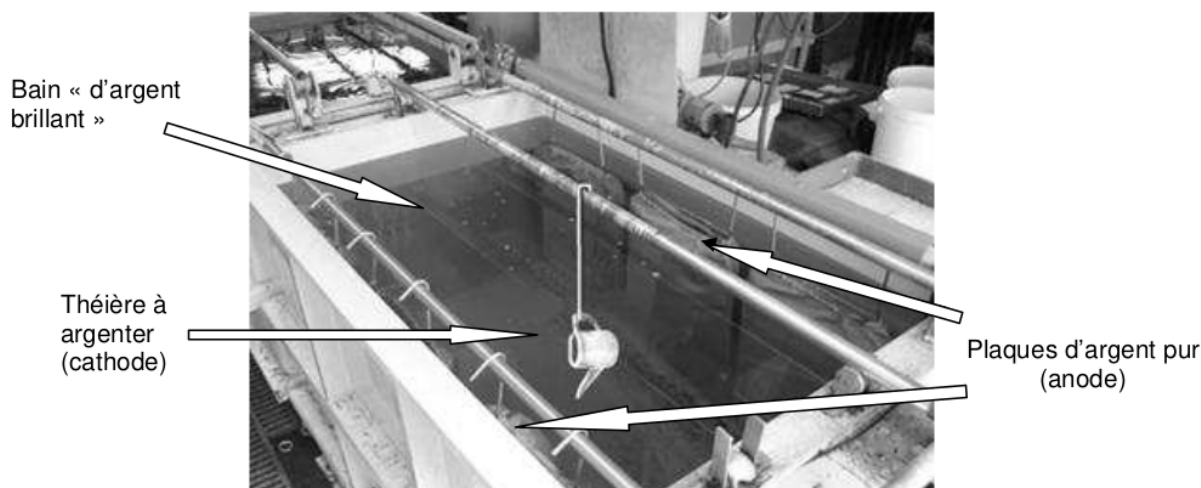
**Données :**

- couple oxydant/réducteur :  $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$  ;
- masse molaire atomique de l'argent :  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- masse volumique de l'argent :  $\rho(\text{Ag}) = 10 \text{ g.cm}^{-3}$  ;
- constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- charge électrique élémentaire :  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

**1. Principe de l'argenture électrolytique**

Avant de recevoir l'argenture, la théière subit plusieurs traitements de la part de l'orfèvre : le métal est aplani, décapé, poli et dégraissé de manière à ce que le dépôt d'argent adhère bien par la suite.

La théière, une fois prête à recevoir l'argenture (**figure 4**), est plongée dans un bain nommé bain « d'argent brillant », solution contenant entre autres des ions dicyanoargentate en équilibre avec des ions argent.

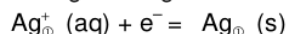


**Figure 4. Théière plongée dans le bain « d'argent brillant »**

La théière plongée dans ce bain joue le rôle de cathode. Des plaques d'argent pur, placées de chaque côté du bain, jouent le rôle d'anode. Un générateur de basse tension délivre dans l'électrolyseur ainsi constitué un courant d'intensité constante dont on peut régler la valeur.

1.1. On a simplifié le circuit d'électrolyse en résumant l'action des deux plaques d'argent en une seule sur **LA FIGURE 5 DE L'ANNEXE**. Indiquer sur ce schéma, le sens conventionnel du courant électrique et le sens de déplacement des électrons.

1.2. Dans le bain « d'argent brillant », les ions argent réagissent à la cathode (notée ①) selon l'équation :



Quel est l'intérêt d'avoir utilisé la théière comme cathode ?

1.3. À l'anode (notée ②), l'argent métallique  $\text{Ag}_{\text{s}}$  des plaques réagit, écrire l'équation de la réaction à cette électrode. On notera  $\text{Ag}^+$  les ions argent intervenant à cette électrode. De quel type de réaction s'agit-il ?

1.4. À partir des questions 1.2 et 1.3, écrire l'équation de la réaction chimique ayant lieu lors de l'électrolyse. Pourquoi appelle-t-on cette électrolyse « électrolyse à anode soluble » ?

## 2. Étude quantitative de l'électrolyse

On souhaite argenter extérieurement et intérieurement la théière qui possède une surface totale  $S = 850 \text{ cm}^2$  par un dépôt uniforme d'argent. La théière, qui joue le rôle de cathode, est plongée entièrement dans le bain d'argent brillant pendant une durée  $\Delta t = 35 \text{ min}$ . L'intensité du courant délivrée par le générateur est constante et vaut  $I = 7,0 \text{ A}$ .

2.1. Exprimer la quantité d'électricité  $Q$  qui a traversé l'électrolyseur pendant une durée  $\Delta t$ .

2.2. Donner l'expression de la quantité de matière d'électrons échangés  $n(\text{e}^-_{\text{éch}})$  pendant l'électrolyse en fonction de  $Q$ ,  $N_A$  et  $e$ .

2.3. Montrer que la masse d'argent métallique  $m(\text{Ag}_{\text{dép}})$  déposée sur la théière pendant l'électrolyse a pour

$$\text{expression : } m(\text{Ag}_{\text{dép}}) = \frac{I \cdot \Delta t}{N_A \cdot e} \cdot M(\text{Ag}) .$$

Calculer sa valeur.

2.4. Sur la **figure 4**, on voit que la théière est suspendue entre deux plaques d'argent jouant le rôle d'anode. Quel avantage présente ce dispositif pour le dépôt d'argent sur la théière ?

## 3. Qualité du dépôt d'argent sur la théière

Une fois l'électrolyse terminée, l'orfèvre doit appliquer un poinçon. Ce poinçon comporte les chiffres **I** ou **II** selon la qualité de fabrication correspondant à une certaine couche d'argent déposée sur la pièce (**figure 6**).



**Figure 6. Exemples de poinçons avec le symbole de l'orfèvre et ses initiales**

Les qualités **I** ou **II** dépendent de l'épaisseur moyenne du dépôt d'argent sur l'objet et du type d'objet argenté comme le montre le tableau ci-dessous :

	Épaisseur moyenne minimale du dépôt d'argent en $\mu\text{m}$			
	Articles de couvert d'usage fréquent (couteaux, fourchettes)	Articles de couvert d'usage occasionnel (couteaux, fourchettes)	Articles d'orfèvrerie au contact des aliments (plats, théières, timbales)	Articles d'orfèvrerie décoratifs (bougeoirs, vases)
Qualité I	33	19	15	10
Qualité II	20	12	9	6

3.1. Exprimer le volume  $V(\text{Ag}_{\text{dép}})$  d'argent déposé sur la théière au cours de l'électrolyse en fonction de  $m(\text{Ag}_{\text{dép}})$  et  $\rho(\text{Ag})$ .

3.2. À partir de la question 2.3, calculer l'épaisseur moyenne  $d$  d'argent déposé sur la théière au cours de l'électrolyse.

3.3. Dédurre des données du tableau ci-dessus, le poinçon de l'orfèvre à appliquer sur la théière restaurée.

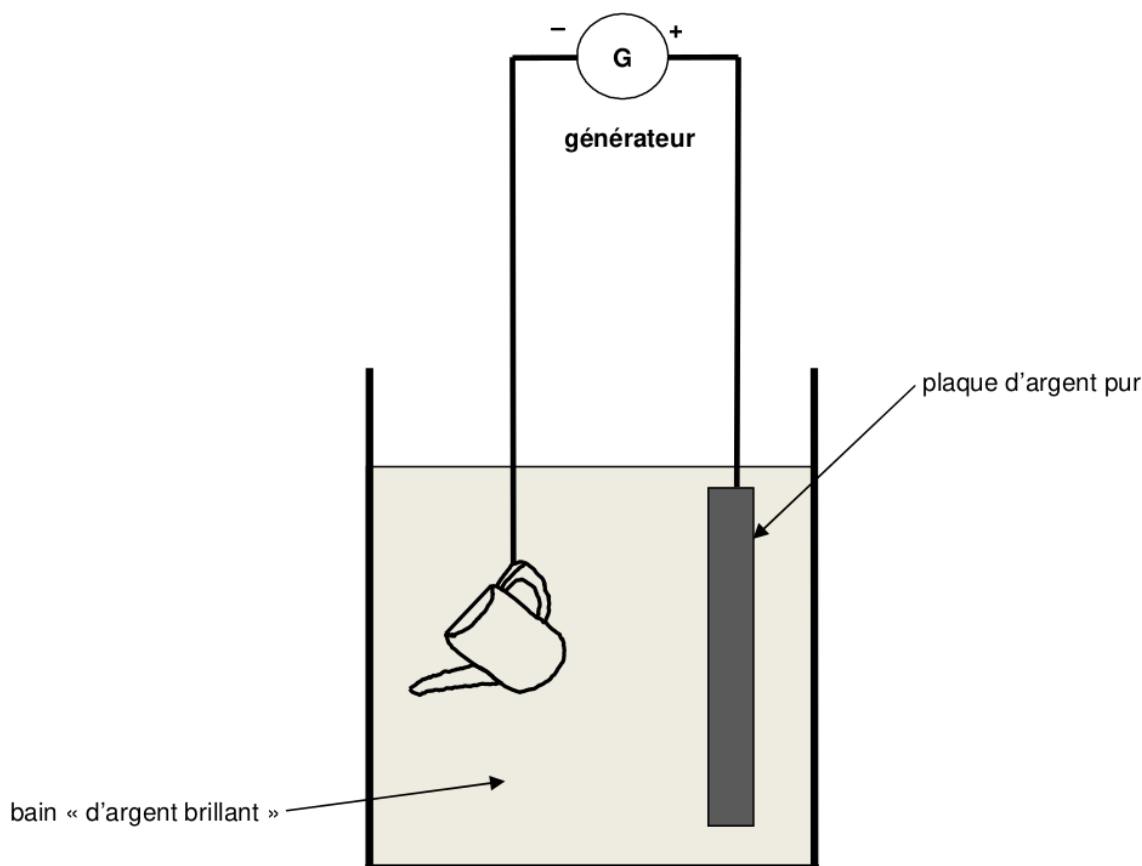


Figure 5. Schéma simplifié de l'électrolyseur

## 2. Session 2009 – Antilles

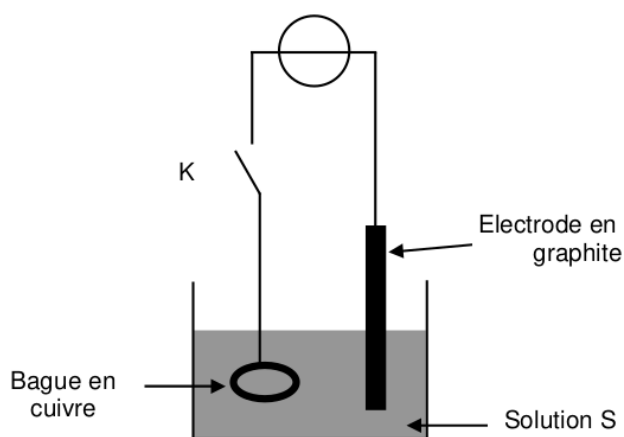
L'argenture est un procédé encore très utilisé qui consiste à déposer une fine couche d'argent sur un métal moins noble, par exemple du cuivre pour la fabrication de bagues bon marché. Le protocole consiste à réaliser une électrolyse en utilisant une solution aqueuse de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ ) afin de déposer sur cette bague en cuivre de l'argent sous forme solide. Le volume de la solution S de nitrate d'argent introduite dans l'électrolyseur sera  $V = 500 \text{ mL}$  et sa concentration en soluté apporté  $C = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La bague en cuivre, préalablement décapée, est complètement immergée dans la solution et reliée par un fil conducteur à un générateur comme le décrit le schéma ci-dessous.

Une électrode de graphite (considéré comme inerte) plongée dans la solution, permet la circulation d'un courant électrique. L'électrolyse commence lors de la fermeture de l'interrupteur K. Le générateur délivre alors pendant une durée notée  $\Delta t$  un courant électrique d'intensité  $I$  constante.

Au niveau de l'électrode de graphite, on observe un dégagement gazeux et sur l'électrode constituée par la bague, seul un dépôt d'argent apparaît distinctement.

On considèrera que les anions nitrate

$\text{NO}_3^-$  ne subissent aucune transformation chimique au cours de l'électrolyse. Ils contribuent seulement au passage du courant électrique dans l'électrolyseur.



### Données

Couple oxydo-réducteur :  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$        $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$        $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$   
Constante de Faraday  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  
Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{Ag}) = 107,9$        $M(\text{H}) = 1,0$        $M(\text{O}) = 16,0$

## 1- Bilan de l'électrolyse

- 1.1. La bague en cuivre constitue-t-elle l'anode ou la cathode pour cette électrolyse ? Justifier votre réponse.  
Doit-elle être reliée à la borne positive ou négative du générateur de tension présent dans le montage ?
- 1.2. Quelle autre demi-équation d'oxydoréduction est susceptible de se produire à l'électrode constituée de la bague en cuivre ?
- 1.3. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction susceptible de se produire à l'électrode de graphite.
- 1.4. À l'aide des questions précédentes, justifier l'équation suivante traduisant le bilan de l'électrolyse :  $4\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) = 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$
- 1.5. La durée de l'électrolyse est  $\Delta t = 80 \text{ min}$  et l'intensité du courant vaut  $I = 24 \text{ mA}$ .
  - 1.5.1. Déterminer la quantité  $n(e^-)$  d'électrons échangée pendant cette durée.
  - 1.5.2. Déterminer la quantité initiale d'ions  $\text{Ag}^+$ ,  $n_i(\text{Ag}^+)$ , présents à la fermeture de l'interrupteur. Compléter le tableau d'avancement **en annexe à rendre avec la copie**.
  - 1.5.3. En déduire l'avancement  $x$  de la réaction au bout de la durée de fonctionnement  $\Delta t$ .
  - 1.5.4. Déterminer la masse d'argent  $m(\text{Ag})$  déposée sur la bague en cuivre.

## 3. Session mars 2009 – Amérique du Nord

*Les casseroles en cuivre semblent un luxe. En sont-elles vraiment ? La chose n'est pas certaine, car le cuivre conduit très bien la chaleur : tout excès de chaleur, en un point de la casserole, est rapidement dissipé parce que la chaleur se propage rapidement vers le reste de l'ustensile...*

*Pour éviter le contact toxique du vert de gris, on doit toutefois recouvrir les ustensiles en cuivre d'étain pur, aujourd'hui par électrolyse.*

*D'après Hervé This, les secrets de la casserole*

*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 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 :  $M(\text{Sn}) = 119 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday :  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'étain appartient au couple :  $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Sn}_{(\text{s})}$

### Partie A : Étamage d'une casserole

1. On considère le schéma du montage représenté en **annexe à rendre avec la copie**.
  - 1.1. Indiquer sur ce schéma le sens du courant électrique dans le circuit ainsi que le sens de circulation des porteurs de charge dans les conducteurs métalliques et dans la solution.
  - 1.2. L'électrolyse est-elle une transformation spontanée ? Justifier la réponse.

2. On étudie les réactions aux électrodes en considérant que le solvant n'intervient pas.

2.1. 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.

2.2. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'électrode A.  
Le récipient à recouvrir doit-il constituer cette électrode ? Justifier.

2.3. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'autre électrode (B).

2.4. En déduire 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 ?

3. L'intensité du courant électrique est maintenue constante pendant toute la durée  $\Delta t$  de l'électrolyse et vaut  $I = 0,250 \text{ A}$ .

3.1. Donner l'expression de la quantité d'électricité  $Q$  qui a traversé le circuit au cours de l'électrolyse.

3.2. En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, établir la relation entre la quantité d'électrons  $n(e^-)$  échangée et la quantité d'étain déposé sur le récipient.

3.3. Donner la relation entre la quantité d'électricité  $Q$  et la quantité d'électrons  $n(e^-)$  échangés aux électrodes.

3.4. Montrer alors que la durée de l'électrolyse peut être exprimée, en fonction de la masse  $m_{\text{Sn}}$  déposée, par la relation  $\Delta t = \frac{2 \cdot m_{\text{Sn}} \cdot F}{I M_{\text{Sn}}}$

4. On veut étamer une casserole cylindrique, de diamètre  $D = 15 \text{ cm}$ , de hauteur  $H = 7,0 \text{ cm}$ , et d'épaisseur négligeable. Le dépôt d'étain doit être réalisé sur les faces interne et externe et sur une épaisseur  $e = 20 \mu\text{m}$ .

Le volume d'étain nécessaire pour le dépôt est donné par la relation  $V = S e$  avec  $S = \frac{\pi D^2}{2} + 2 \pi D H$ .

4.1. Calculer la valeur de  $V$  en  $\text{cm}^3$ .

4.2. La masse volumique de l'étain est  $\rho = 7,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Calculer la masse d'étain nécessaire.

4.3. À l'aide de l'expression donnée en 3.4, calculer la durée minimale de l'électrolyse pour réaliser ce dépôt.

Synthétisée pour la première fois en 1818 par le Baron Louis Jacques Thénard, l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  est d'une très grande utilité et d'une grande importance économique. Elle est utilisée pour le blanchiment de la pâte à papier et des textiles naturels ou synthétiques, le désencrage des vieux papiers et le traitement des eaux usées. C'est également un antiseptique pharmaceutique et un agent de stérilisation en industrie alimentaire.

L'eau oxygénée peut être synthétisée à partir du dihydrogène gazeux et du dioxygène gazeux par une réaction dont l'équation s'écrit :  $H_{2(g)} + O_{2(g)} = H_2O_{2(l)}$

### 1. Préparation du dihydrogène par électrolyse

Données :

Couples oxydant/réducteur :  $Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$  ;  $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge électrique élémentaire :  $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 30,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le dihydrogène nécessaire à la synthèse de l'eau oxygénée doit être très pur. Il est obtenu par électrolyse d'une saumure, c'est-à-dire d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium ( $Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ ). Le schéma simplifié du dispositif est représenté en **annexe à rendre avec la copie**.

- 1.1. Identifier l'anode et la cathode sur le schéma de l'**annexe à rendre avec la copie** et indiquer le sens de déplacement des différents porteurs de charge.
- 1.2. On obtient un dégagement de dichlore à l'anode et de dihydrogène à la cathode. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes.
- 1.3. Montrer que pour une intensité du courant  $I$  et une durée de fonctionnement  $\Delta t$  données, le volume de dihydrogène produit à la cathode s'écrit :

$$V_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{I \cdot \Delta t \cdot V_m}{N_A \cdot e}$$

- 1.4. L'intensité du courant vaut  $I = 5,00 \cdot 10^4 \text{ A}$ , calculer le volume de dihydrogène produit par heure de fonctionnement.

#### 1. Préparation du dihydrogène par électrolyse :

