

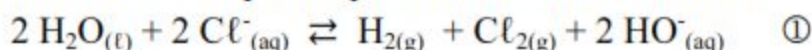
1- **Etude de la préparation du gaz dichlore :** 2009 SR

On effectue l'électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de sodium ( $\text{Na}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^-$ ) pendant 30 min, à l'aide d'un courant continu d'intensité  $I = 57,9 \text{ A}$ .

L'expérience a montré le dégagement :

- Du gaz dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) au voisinage de l'un des électrodes ;
- Du gaz dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et formation des ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  au voisinage de l'autre électrodes.

Cette électrolyse est modélisée par l'équation de réaction suivante :



0,5

1-1- Préciser les couples (oxydant/réducteur) intervenant dans cette réaction.

0,5

1-2- Ecrire l'équation modélisant la réaction chimique ayant lieu au voisinage de la cathode.

0,75

1-3- Construire le tableau d'avancement de la réaction chimique se produisant au voisinage de l'anode.

0,75

1-4- Trouver l'expression de la quantité de matière  $n$  du corps formé à l'anode en fonction de :  $I$ ,  $\Delta t$  et  $\mathcal{F}$ . Calculer sa valeur.

**Deuxième partie : Etude de l'hydrolyse d'un ester en milieu basique** 2010 SN

Cette pile est constituée de deux compartiments séparés par un électrolyte acide, jouant le rôle d'un pont ionique et de deux électrodes A et B.

La pile est alimentée, au cours du fonctionnement, par du méthanol liquide et du dioxygène gazeux. (Figure 2)

**Données :**

- Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  ;
- Masse volumique du méthanol liquide :  $\rho = 0,78 \text{ g.cm}^{-3}$  ;
- Masse molaire du méthanol :  $M = 32 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- Les couples intervenants dans la transformation :  $(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)})$  et  $(\text{CO}_{2(g)}/\text{CH}_3\text{OH}_{(l)})$ .

Au cours du fonctionnement de la pile, il se produit au voisinage de l'une des électrodes une transformation modélisée par l'équation suivante :



0,5

2-1- Déterminer les coefficients  $a$  et  $b$ .

0,5

2-2- Préciser au voisinage de quelle électrode A ou B, se produit cette réaction ? Justifier.

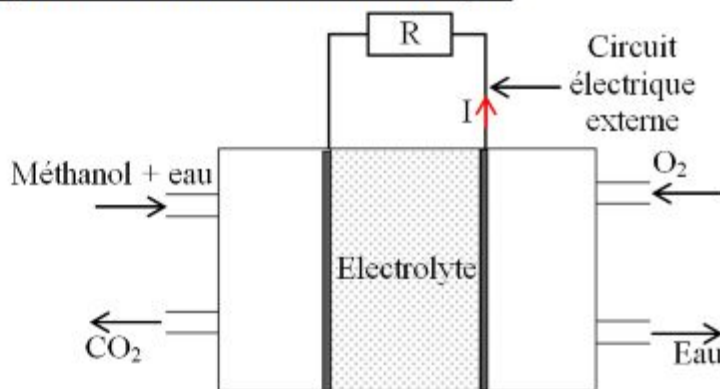


Figure 2

**Partie I : Etude quantitative d'une électrolyse.**

La galvanisation est l'une des applications industrielles de l'électrolyse, visant à recouvrir un métal par une couche fine d'un autre métal, dans un but de protection ou d'esthétique.

Le but de cet exercice est l'étude de l'opération d'argenture d'une pièce de cuivre à l'aide de l'électrolyse.

**Données :**

- Les couples intervenants :  $(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})$  et  $(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})})$  ;
- $1 \mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- La masse molaire atomique de l'argent :  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  .

On immerge complètement une plaque de cuivre dans une solution (S) de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire C et de volume  $V = 0,5 \text{ L}$ .

On relie la plaque par un fil conducteur à l'un des pôles d'un générateur électrique G, dont l'autre pôle est relié à une électrode en graphite (Figure 2). Après la fermeture de l'interrupteur K, le générateur G alimente, pendant  $\Delta t = 45 \text{ min}$ , le circuit par un courant d'intensité constante  $I = 0,5 \text{ A}$ .

On obtient un dégagement du dioxygène  $\text{O}_2$  au voisinage de l'électrode de graphite et dépôt d'argent de façon uniforme sur l'autre électrode.

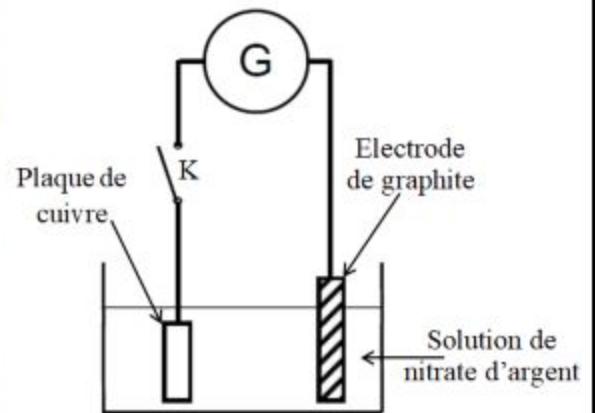


Figure 2

- 1- Ecrire la demi-équation modélisant la transformation ayant lieu au voisinage de chaque électrode.
- 1- Trouver l'expression de la masse  $m(\text{Ag})$  d'argent formé en fonction de :  $I$ ,  $\Delta t$ ,  $M(\text{Ag})$  et  $\mathcal{F}$ . Calculer sa valeur.
- 0,5- On dispose de deux solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) de nitrate d'argent, de concentrations respectives  $C_1 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de même volume  $V = 0,5 \text{ L}$ .  
Déterminer parmi ces deux solutions celle qui permet d'obtenir la masse  $m(\text{Ag})$ .



**Partie II : Etude de la pile Nickel-Zinc :** 2011 SR

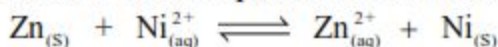
On réalise la pile constituée des couples  $(\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Ni}_{(\text{s})})$  et  $(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Zn}_{(\text{s})})$  en immergeant :

- L'électrode de Nickel dans une solution de sulfate de Nickel  $(\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-})$  de volume  $V = 150 \text{ mL}$  et de concentration molaire initiale  $[\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- L'électrode de Zinc dans une solution de sulfate de Zinc  $(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-})$  de volume  $V = 150 \text{ mL}$  et de concentration molaire initiale  $[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

On relie les deux compartiments par un pont ionique.

**Données :**

- La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction suivante est  $K = 10^{18}$ .



- $1. \mathcal{F} = 9,65.10^4 \text{ mol}^{-1}$  ;

- 0,5 1- Préciser, en calculant le quotient de réaction  $Qr_i$  à l'état initial, le sens spontané d'évolution du système constituant la pile.
- 0,5 2- Donner le schéma conventionnel de la pile étudiée.
- 1 3- Au cours du fonctionnement de la pile, le circuit extérieur est traversé par un courant d'intensité  $I = 0,1 \text{ A}$ .  
Trouver la durée maximale  $\Delta t_{\text{max}}$  de fonctionnement de la pile en fonction de :  $[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_i$ ,  $V$ ,  $\mathcal{F}$  et  $I$ . Calculer  $\Delta t_{\text{max}}$ .

**Deuxième partie : Etude de la pile Cuivre-Zinc** 2012 SN

La première pile électrique a été inventée, à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, par le savant Volta, en utilisant le cuivre et le zinc et un papier imbibé d'eau salée. Dès lors, on a pu inventer et développer plusieurs sortes de piles électrochimiques.

On propose dans cette partie une étude simplifiée de la pile cuivre – zinc.

On réalise la pile constituée des couples  $(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})})$  et  $(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Zn}_{(\text{s})})$ , en immergeant l'électrode de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre  $(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-})$  de volume  $V = 200 \text{ mL}$  et de concentration initiale  $[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , et l'électrode de zinc dans une solution de sulfate de zinc  $(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-})$  de volume  $V = 200 \text{ mL}$  et de concentration initiale  $[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les solutions des deux compartiments de la pile sont reliées par un pont salin.

Au cours du fonctionnement de la pile se produit une transformation modélisée par l'équation suivante :  $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{s})}$ .

**Données :**

- La constante d'équilibre associée à la transformation étudiée est :  $K = 5.10^{36}$  ;
- La constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

- 0,5 1- Préciser le sens d'évolution spontané du système constituant la pile.
- 0,5 2- Représenter le schéma conventionnel de la pile étudiée.
- 1 3- Au cours du fonctionnement de la pile, le circuit est traversé par un courant d'intensité constante  $I = 75 \text{ mA}$ . Trouver l'expression de la durée maximale de fonctionnement de la pile  $\Delta t_{\text{max}}$ , en fonction de :  $[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_i$ ,  $V$ ,  $\mathcal{F}$  et  $I$ , puis calculer  $\Delta t_{\text{max}}$ .



**Première partie (03 points) : Electrolyse de la solution de cuivre II.**

L'électrolyse est l'une des principales techniques adoptées aux laboratoires ou dans les domaines industriels. elle permet la synthèse de quelques métaux, et d'autres composés chimiques utilisés dans la vie quotidienne.

Le but de cette partie de l'exercice est la synthèse du dibrome  $\text{Br}_2$  et du métal cuivre par électrolyse.

**Données :**

- La masse molaire du cuivre :  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- La constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

On réalise l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre II de formule  $(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Br}_{(\text{aq})}^-)$  en utilisant deux électrodes  $E_1$  et  $E_2$  en graphite, il se forme ainsi du dibrome  $\text{Br}_{2(\text{l})}$  au voisinage de  $E_1$  et dépôt de cuivre au voisinage de  $E_2$ .

- 1 1- Représenter le dispositif expérimental de cette électrolyse, en précisant la cathode et l'anode.
- 1 2- Ecrire la demie équation modélisant la réaction ayant lieu au voisinage de chaque électrode.
- 0,25 3- En déduire l'équation bilan modélisant la transformation ayant lieu au cours de l'électrolyse.
- 0,75 4- Un générateur alimente le circuit électrique par un courant d'intensité constante  $I = 0,5 \text{ A}$  pendant une durée  $\Delta t = 2 \text{ h}$ .  
Déterminer la masse  $m$  du cuivre produit au cours de la durée de fonctionnement de l'électrolyseur.

**Electrolyse d'une solution de chlorure d'étain II.**

L'électrolyse est l'une des techniques adoptées en chimie de laboratoire ou industrielle, pour préparer quelques métaux et quelques gaz de haute pureté.

Le but de cette partie de l'exercice est l'étude de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain II.

**Données :**

- Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$  ;
- Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .

On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain II de formule  $(\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Cl}_{(\text{aq})}^-)$ , en utilisant deux électrodes en graphite. On observe la formation du dichlore gazeux  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  au voisinage de l'une des électrodes, et un dépôt métallique d'étain  $\text{Sn}_{(\text{s})}$  sur l'autre électrode.

- 0,5 1- Représenter le dispositif expérimental de cette électrolyse, en précisant la cathode et l'anode.
- 0,75 2- Ecrire l'équation modélisant la réaction ayant lieu au voisinage de chaque électrode et en déduire l'équation bilan modélisant la transformation ayant lieu au cours de l'électrolyse.
- 0,75 3- Un générateur alimente le circuit électrique par un courant d'intensité constante  $I = 1,5 \text{ A}$  pendant une durée  $\Delta t = 80 \text{ min}$ .  
Déterminer le volume du dichlore produit au cours de la durée de fonctionnement de l'électrolyseur.



**Première partie (02 points) : Electrolyse d'une solution de chlorure de Nickel II.**

L'électrolyse a plusieurs applications dans le domaine industriel, en particulier la synthèse de quelques métaux et gaz.

Le but de cet exercice est la synthèse du métal Nickel par la technique d'électrolyse.

**Données :**

- La masse molaire du cuivre :  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- La constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ .

Pour produire le métal Nickel, on réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure de Nickel II de formule  $(\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Cl}_{(\text{aq})}^-)$ .

On verse cette solution dans un électrolyseur en forme de U, et on y fait circuler, entre deux électrodes immergées dans la solution, un courant électrique continu, d'intensité constante  $I = 0,5 \text{ A}$ , pendant une durée d'une heure ( $\Delta t = 1 \text{ h}$ ).

La cathode est en platine, et l'anode en graphite.

On constate, au cours de l'électrolyse, un dépôt de Nickel sur la cathode et dégagement du dichlore au voisinage de l'anode.

- 0,5 1- Préciser les couples (Oxydant/Réducteur), intervenants dans cette électrolyse.
- 0,75 2- Ecrire l'équation modélisant la réaction ayant lieu au voisinage de chaque électrode, et l'équation bilan modélisant cette transformation.
- 0,75 3- Trouver la masse  $m$  du dépôt du métal Nickel ainsi produit.

**Deuxième partie (02,5 pts) : Etude de la pile Nickel – Cadmium :**

Alessandro Volta déclara l'invention de la première pile en 1800, et au début du XX<sup>ème</sup> siècle, le savant Adisson inventa une pile rechargeable plusieurs fois (l'accumulateur Nickel-Cadmium), caractérisée par sa légèreté et sa longue durée de fonctionnement.

Le but de cet exercice est l'étude simplifiée de l'accumulateur (Nickel-Cadmium) au cours de son fonctionnement comme générateur.

**Données :**

- La constante d'équilibre associée à la réaction spontanée se produisant au cours du fonctionnement de la pile est :  $K = 4,5.10^5$  ;
- La constante de Faraday :  $1 \cdot \mathcal{F} = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ ,

On réalise, à  $25^\circ\text{C}$ , la pile Nickel-Cadmium, constituée de deux compartiments reliés par un pont salin tel que :

- Le premier compartiment est constitué par une plaque de Nickel immergée dans une solution ionique de sulfate de Nickel  $(\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-})$ ,
- Le deuxième compartiment est constitué par une plaque de Cadmium immergée dans une solution ionique de sulfate de Cadmium  $(\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-})$ .
- Les deux solutions ioniques ont :
  - Même volume  $V = 0,2 \text{ L}$  ;
  - Même concentration molaire initiale :  $[\text{Cd}^{2+}]_0 = [\text{Ni}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .



## EXTRAITS DES SUJET PAR SABOUR

On relie les deux pôles de la pile à travers un résistor et un ampèremètre qui indique la valeur  $I = 0,2 \text{ A}$ .

Sachant que la plaque du Nickel est la borne positive de la pile, répondre aux questions suivantes :

- 0,5 1- Représenter le schéma du dispositif expérimental de la pile réalisée.
- 0,75 2- Ecrire l'équation de la réaction se produisant au voisinage de chaque électrode, et l'équation bilan au cours du fonctionnement de la pile.
- 0,5 3- Calculer la valeur du quotient de réaction  $Q_{r,i}$  du système étudié, et s'assurer de son sens d'évolution.
- 0,75 4- Calculer la valeur de la concentration des ions  $\text{Ni}_{(aq)}^{2+}$ , restants dans la solution du premier compartiment, après une durée  $\Delta t = 60 \text{ min}$  de fonctionnement de la pile.

Barème

### Exercice 1 (07 points)

#### Les deux parties sont indépendantes

**Première Partie (2,25 points) :** *Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium.*

2015 SN

L'électrolyse permet d'obtenir des gaz d'une grande pureté.

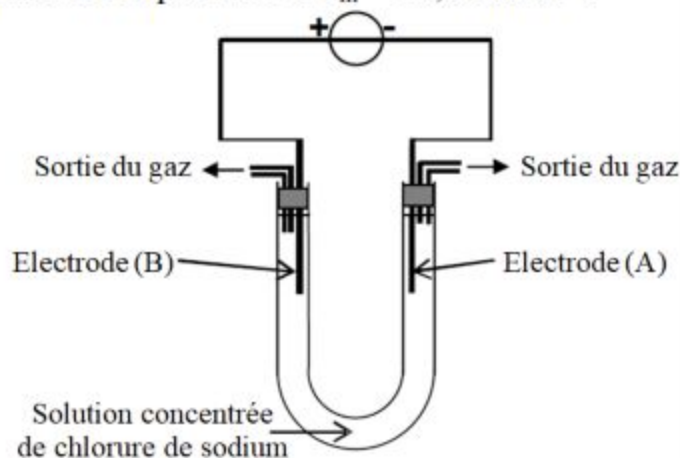
On réalise l'électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de sodium ( $\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$ ), on obtient un dégagement de dichlore au voisinage de l'une des électrodes, et dégagement de dihydrogène au voisinage de l'autre électrode, de plus que le milieu réactionnel devient basique au cours de la transformation chimique.

#### Données:

- Les couples intervenants dans la transformation chimique :  $(\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{H}_{2(g)})$  et  $(\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}_{(aq)}^-)$
- Le faraday :  $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Le volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 25,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La figure ci-contre représente le dispositif expérimental utilisé pour réaliser cette électrolyse.

- 0,5 1- Déterminer laquelle parmi les électrodes (A) et (B) celle qui joue le rôle de l'anode et celle qui joue le rôle de la cathode.
- 0,75 2- Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu au voisinage de chaque électrode, et l'équation bilan de cette électrolyse.
- 1 3- Le générateur alimente le circuit avec un courant électrique d'intensité constante  $I = 3 \text{ A}$ . Calculer le volume du dichlore formé pendant la durée  $\Delta t = 25 \text{ min}$ .



## EXTRAITS DES SUJET PAR SABOUR

### Partie I (2pts) : L'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb

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 :  $1F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$  ;
- Le volume molaire du gaz dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .

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

- 0,5 1. L'électrolyse étudiée est une transformation :
- physique                      ■ forcée                      ■ spontanée                      ■ acide-base
- 0,5 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.
- 0,5 3. La réaction qui se produit au niveau de l'électrode (B) est :
- $Pb_{(s)} \rightleftharpoons Pb_{(aq)}^{2+} + 2e^-$                       ■  $2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2HO^-_{(aq)}$   
■  $6H_2O_{(l)} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 4H_3O^+_{(aq)} + 4e^-$                       ■  $6H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H_3O^+_{(aq)} + 4e^-$
- 0,5 4. Le volume  $v(O_2)$  du dioxygène formé pendant la durée  $\Delta t$  est :
- $v(O_2) \approx 0,16 \text{ mL}$                       ■  $v(O_2) \approx 0,16 \text{ L}$                       ■  $v(O_2) \approx 0,64 \text{ mL}$                       ■  $v(O_2) \approx 0,64 \text{ L}$

### Partie I : L'électrolyse du chlorure de magnésium ( 2 pts)                      2016 SR

On réalise l'électrolyse, pendant  $\Delta t = 10 \text{ h}$ , du chlorure de magnésium  $Mg^{2+} + 2Cl^-$  à haute température par un générateur fournissant un courant constant d'intensité  $I = 6 A$ .

Au cours de cette électrolyse, le métal magnésium se dépose sur l'une des électrodes et sur l'autre se dégage le gaz dichlore.

#### Données:

- Les 2 couples mis en jeu :  $Mg^{2+} / Mg$  et  $Cl_{2(g)} / Cl^-$  ;
- La constante de Faraday :  $F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$  ;



## EXTRAITS DES SUJET PAR SABOUR

- Le volume molaire du gaz dans les conditions de l'expérience :  $V_M = 68,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- La masse molaire du magnésium :  $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 0,25 1. Donner le nom de l'électrode (anode ou cathode) sur laquelle se dépose le magnésium.
- 0,75 2. Ecrire la demi-équation de la réaction ayant lieu à chaque électrode, ainsi que l'équation bilan.
- 0,5 3. Déterminer la masse  $m$  du magnésium déposé pendant la durée  $\Delta t$ .
- 0,5 4. Calculer le volume  $V$  du dichlore dégagé dans les conditions de l'expérience pendant  $\Delta t$ .

### Partie I : La pile aluminium - cuivre 2017 SN

*Les piles électrochimiques fonctionnent selon le principe suivant : au cours de leur fonctionnement, une partie de l'énergie chimique produite par des réactions spontanées est transformée en énergie électrique. Cette dernière est utilisée au besoin.*

*On étudie sommairement dans cette partie, la pile aluminium – cuivre.*

On réalise la pile aluminium – cuivre comme suit :

- On plonge une électrode de cuivre dans un bécher contenant le volume  $V = 65 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  de concentration molaire initiale en ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  :  $[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 6,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- On plonge une électrode d'aluminium dans un autre bécher contenant le même volume  $V = 65 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate d'aluminium  $2\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  de concentration molaire initiale en ions aluminium  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$  :  $[\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}]_i = 6,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- On relie les deux solutions par un pont salin et on monte en série, entre les deux pôles de la pile, un conducteur ohmique, un ampèremètre et un interrupteur.

A la fermeture du circuit, un courant d'intensité constante  $y$  circule .

#### Données :

-Les couples mis en jeu sont :  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}$  et  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Al}_{(\text{s})}$  ;

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

-La constante d'équilibre associée à la réaction  $3\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Al}_{(\text{s})} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} 3\text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$  est :  
 $K = 10^{200}$ .

- 0,5 1-Ecrire l'expression du quotient de réaction  $Q_{r,i}$  à l'état initial puis calculer sa valeur.
- 0,5 2-Préciser le sens d'évolution spontanée du système chimique lors du fonctionnement de la pile. Justifier.
- 0,5 3-Représenter le schéma conventionnel de la pile étudiée.
- 0,75 4-Trouver la quantité d'électricité  $q$ , débitée lorsque la concentration des ions cuivriques devient  $[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



2017 SR

**Première partie : Argenture par électrolyse**

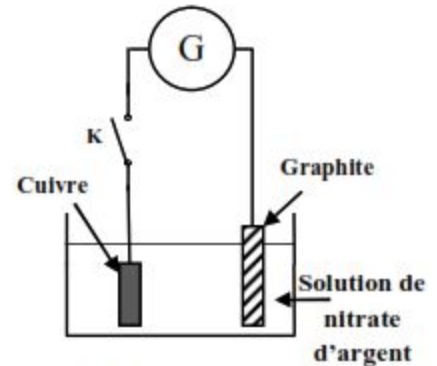
Parmi les applications de l'électrolyse, on trouve la couverture des métaux par une fine couche d'un métal afin de les protéger de la corrosion ou de les embellir.

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:  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  ;
- $1F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Masse molaire atomique de l'argent:  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On plonge totalement une plaque de cuivre dans une solution de nitrate d'argent  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  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  $I = 0,4 \text{ A}$ , pendant une durée  $\Delta t = 70 \text{ min}$ . Le gaz dioxygène  $\text{O}_2$  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.**

- 0,5** 1- 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.
- 0,5** 2- L'équation chimique de la réaction à l'électrode de graphite s'écrit sous la forme :
- $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$
  - $2\text{O}_{(\text{aq})}^{2-} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$
  - $6\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + 4\text{e}^-$
  - $\text{Cu}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^-$
- 0,75** 3- La masse  $m(\text{Ag})$  de l'argent déposé sur la plaque de cuivre pendant la durée  $\Delta t$  est :
- $m(\text{Ag}) = 30 \text{ mg}$
  - $m(\text{Ag}) = 1,9 \text{ g}$
  - $m(\text{Ag}) = 0,5 \text{ g}$
  - $m(\text{Ag}) = 1,9 \text{ mg}$



**Partie I- Electrolyse d'un composé ionique : le bromure de plomb**

On réalise l'électrolyse du bromure de plomb  $Pb^{2+} + 2 Br^-$  à haute température par un générateur fournissant un courant électrique d'intensité  $I$  constante.

Au cours de cette électrolyse, le métal plomb se dépose sur l'une des électrodes et au niveau de l'autre, il se forme le gaz dibrome.

Au cours du fonctionnement de l'électrolyseur pendant la durée  $\Delta t = 3600$  s, la masse de plomb déposé est :  $m = 20,72$  g .

**Données:**

- Les 2 couples mis en jeu :  $Pb^{2+} / Pb_{(s)}$  et  $Br_{2(g)} / Br^-$  ;
- La constante de Faraday :  $F = 9,65 \cdot 10^4$  C.mol<sup>-1</sup> ;
- Le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 70,5$  L.mol<sup>-1</sup> ;
- La masse molaire du plomb:  $M(Pb) = 207,2$  g.mol<sup>-1</sup>.

- 0,25 1. Donner le nom de l'électrode (anode ou cathode) au niveau de laquelle se forme le dibrome.
- 0,75 2. Ecrire les équations des réactions aux électrodes, ainsi que l'équation bilan lors de l'électrolyse.
- 0,5 3. Déterminer la valeur de l'intensité  $I$  du courant électrique passant dans le circuit pendant la durée  $\Delta t$ .
- 0,5 4. Calculer, dans les conditions de l'expérience, le volume  $V$  du gaz dibrome formé pendant  $\Delta t$ .

**Partie I- Etude de la pile zinc-cuivre**

Lors de leur fonctionnement, les piles électrochimiques convertissent une partie de l'énergie chimique en énergie électrique. On étudie dans cette partie de l'exercice le principe de fonctionnement de la pile zinc-cuivre.

On réalise la pile zinc-cuivre en utilisant le matériel et les produits suivants :

- un bécher contenant une solution aqueuse de sulfate de zinc  $Zn_{(aq)}^{2+} + SO_4^{2-}_{(aq)}$  de concentration molaire  $C_1 = 1$  mol.L<sup>-1</sup> ;
- un bécher contenant une solution aqueuse de sulfate de cuivre  $Cu_{(aq)}^{2+} + SO_4^{2-}_{(aq)}$  de concentration molaire  $C_2 = 1$  mol.L<sup>-1</sup> ;
- une lame de zinc et une lame de cuivre;
- un pont salin.

On relie les électrodes de la pile à un conducteur ohmique en série avec un ampèremètre qui indique le passage d'un courant électrique d'intensité constante  $I = 0,34$  dans le circuit.

**Données :**

- La constante de Faraday :  $F = 9,65 \cdot 10^4$  C.mol<sup>-1</sup> ;
- Masse molaire atomique du cuivre :  $M(Cu) = 63,5$  g.mol<sup>-1</sup> ;
- La constante d'équilibre associée à l'équation  $Cu_{(aq)}^{2+} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn_{(aq)}^{2+} + Cu_{(s)}$  est  $K = 1,7 \cdot 10^{37}$ .

- 0,5 1- Calculer la valeur du quotient de réaction  $Q_{r,i}$  à l'état initial du système chimique.
- 0,5 2- En déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique.
- 0,5 3- Ecrire l'équation de la réaction chimique à la cathode.
- 0,75 4- La pile fonctionne pendant une durée  $\Delta t = 5$  h. Calculer la masse  $m(Cu)$  du cuivre déposé pendant la durée  $\Delta t$ .