



2bac

**TD 02 : Exemples des transformations
forcées – Nationaux Sc. Math**

LES TR. FORCEES 2023 S.NORMALE

Pour protéger l'acier contre la corrosion, on peut le recouvrir par un métal, tel que le cadmium. Le cadmiage consiste à déposer une couche de cadmium par électrolyse sur une plaque.

Données : -Le couple : $\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cd}_{(\text{s})}$;

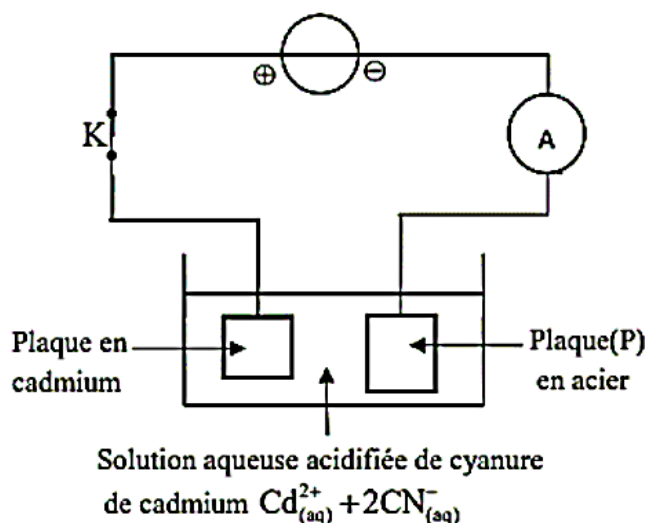
-Le faraday : $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

- Masse molaire du cadmium : $M(\text{Cd}) = 112,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

- Masse volumique du cadmium : $\rho = 8,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Par électrolyse, on veut recouvrir une plaque (P) en acier par le cadmium. Pour cela on réalise le montage représenté sur le schéma de la figure ci-contre. On ferme le circuit à l'instant $t=0$. Lors de cette électrolyse on constate que la plaque en cadmium s'use.

Au cours de l'électrolyse, l'intensité du courant est maintenue constante $I = 2,50 \text{ A}$. La durée de passage du courant, à partir de l'instant de la fermeture du circuit, est $\Delta t = 30 \text{ min}$.



1-Ecrire l'équation de la réaction qui se produit au niveau de l'anode.(0,5 pt)

2-Trouver l'expression de la masse du cadmium déposé sur la plaque (P) , en fonction de Δt , I , $M(\text{Cd})$ et F . Calculer sa valeur. (0,75pt)

3-On considère que le cadmium se dépose uniformément et équitablement sur les deux faces de la plaque(P) d'acier. Celle ci est rectangulaire, de longueur $L=10 \text{ cm}$ et de largeur $\ell=9 \text{ cm}$ et d'épaisseur négligeable.

Déterminer la valeur de l'épaisseur e du cadmium déposé sur une face de la plaque (P) pendant la durée Δt . (0,5pt)

LES TR. FORCEES 2019 S.NORMALE

Electrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ de volume $V_0 = 500 \text{ mL}$ et de concentration molaire $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour cela on utilise deux électrodes en carbone graphite reliées à un générateur de tension. On observe un dégagement de dihydrogène au niveau d'une électrode et de dichlore au niveau de l'autre électrode.

Données : -Les couples Ox / Red intervenant dans cet électrolyse sont : $\text{Cl}_{2(\text{g})} / \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$; $\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$;

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

1- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit au niveau de l'anode. (0,5 pt)

2- Ecrire l'équation bilan de la réaction de cette électrolyse. (0,5 pt)

3- A partir de l'instant $t=0$, un courant électrique d'intensité constante $I=0,50 \text{ A}$ circule dans le circuit de l'électrolyse.

Trouver la valeur du pH de la solution à l'instant $t=30 \text{ min}$. (0,5 pt)

LES TR.FORCEES 2016 S.NORMALE

Electrolyse d'une solution aqueuse de nitrate d'argent

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate d'argent $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ acidifiée par une solution aqueuse d'acide nitrique $\text{H}_{3}\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ en utilisant deux électrodes en graphite. Le volume du mélange dans l'électrolyseur est $V=400 \text{ mL}$.

Données :

- Les deux couples Ox / red intervenant dans cette réaction sont : $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_{2}\text{O}_{(\text{l})}$; $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$.
- Le faraday : $1\text{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On mesure le pH du mélange avant la fermeture du circuit et on trouve $\text{pH}_0=3$, puis on ferme le circuit à un instant choisi comme origine des dates ($t=0$). Un courant électrique d'intensité constante $I=2,66 \cdot 10^2 \text{ mA}$ circule alors dans le circuit.

L'équation bilan de la réaction est : $6\text{H}_{2}\text{O}_{(\text{l})} + 4\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ \longrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{3}\text{O}_{(\text{aq})}^+ + 4\text{Ag}_{(\text{s})}$

On mesure le pH du mélange avant la fermeture du circuit et on trouve $\text{pH}_0=3$, puis on ferme le circuit à un instant choisi comme origine des dates ($t=0$). Un courant électrique d'intensité constante $I=2,66 \cdot 10^2 \text{ mA}$ circule alors dans le circuit.

L'équation bilan de la réaction est : $6\text{H}_{2}\text{O}_{(\text{l})} + 4\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ \longrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{3}\text{O}_{(\text{aq})}^+ + 4\text{Ag}_{(\text{s})}$

1-Ecrire l'équation de la réaction qui se produit à l'anode.

2-A l'aide du tableau d'avancement de la réaction, montrer que l'expression de l'avancement x de la réaction à un instant t est : $x = \frac{V}{4} \cdot (10^{-\text{pH}_t} - 10^{-\text{pH}_0})$ où pH_t représente la valeur du pH du mélange à cet instant.

3- Déterminer l'instant t_1 où le pH du mélange prend la valeur $\text{pH}_1=1,5$.

LES TR.FORCEES 2015 S.RATT

Synthèse industrielle du dichlore gazeux

Le gaz dichlore est utilisé dans la synthèse de plusieurs substances chimiques. On peut le synthétiser industriellement par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium

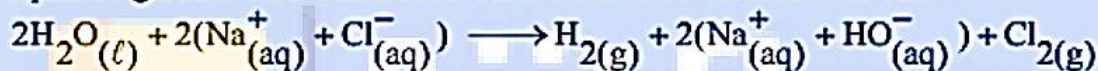
$\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ en utilisant deux électrodes spéciales.

Données : - Le volume molaire : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

- Constante de Faraday : $1F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

- Les couples ox / red : $\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}_{(aq)}^-$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{H}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

L'équation globale modélisant cette transformation s'écrit comme suit :



1-Ecrire l'équation de la réaction qui se produit à la cathode .Expliquer comment varie le pH de la solution à proximité de cette électrode.

2- La cellule de cette électrolyse fonctionne pendant une durée $\Delta t = 10 \text{ h}$ avec un courant d'intensité $I = 50 \text{ kA}$. Déterminer le volume de dichlore produit pendant cette durée.

LES TR.FORCEES 2014 S.NORMALE

Certains métaux sont préparés par électrolyse d'une solution aqueuse contenant leurs cations.

plus de 50% de la production mondiale de zinc est obtenue par électrolyse d'une solution de sulfate de zinc acidifié par l'acide sulfurique.

On observe un dépôt métallique sur l'une des électrodes et le dégagement d'un gaz sur l'autre électrode.

données : $1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$; le volume molaire des gaz parfaits dans les conditions de l'expérience est : $V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}$;

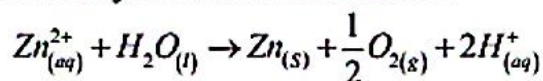
les couples oxydant /réducteur $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn(s)}$; $\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$; $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O(l)}$

les ions sulfates ne participent pas aux réactions chimiques.

1. Etude de la transformation chimique

1-1 Ecrire les équations des réactions susceptibles de se produire sur l'anode et sur la cathode.

1-2 L'équation de la réaction d'électrolyse s'écrit sous la forme :



Trouver la relation entre la quantité d'électricité Q circulant dans le circuit et l'avancement x de la réaction d'électrolyse à un instant t .

2. Exploitation de la transformation chimique.

L'électrolyse a lieu sous une tension de $3,5 \text{ V}$; avec un courant d'intensité constante $I = 80 \text{ kA}$.

Après 48 h de fonctionnement, on obtient dans la cellule un dépôt de zinc de masse m .

2-1 Calculer la masse m .

2-2 A l'autre électrode, on récupère un volume V de dioxygène ; sachant que le rendement de la réaction qui produit le dioxygène est $r=80\%$.Calculer le volume V .

Des transformations spontanées aux transformations forcées

Au cours des transformations spontanées, le système chimique évolue vers l'état d'équilibre en produisant de l'énergie électrique ; alors qu'au cours des transformations forcées le système chimique s'éloigne de l'état d'équilibre en consommant de l'énergie qu'il reçoit du milieu extérieur.

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

Ahmed et Myriam ont réalisé la pile électrique de schéma 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 2 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 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 Zn^{2+} : $[\text{Zn}^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 - 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.

25 | 1.1- Préciser l'électrode qui joue le rôle de la cathode.

75 | 1.2- Calculer la quantité d'électricité Q qui passe dans le circuit pour que la concentration des ions Cu^{2+} dans le becher 1 soit $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2 - La transformation forcée

Lorsque la concentration des ions Cu^{2+} est devenue

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

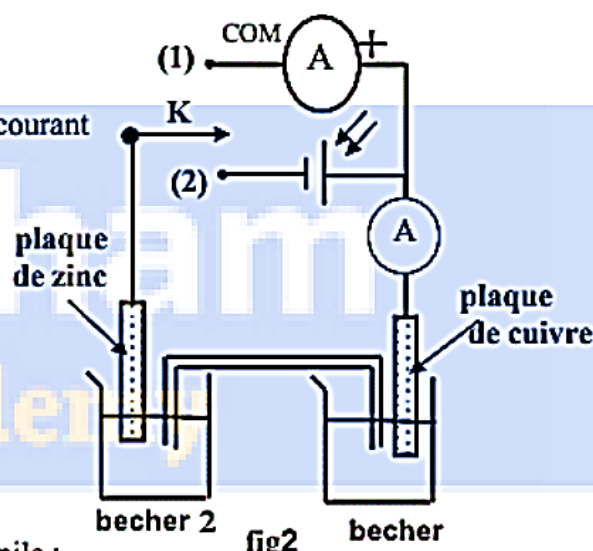
$t = 0$ l'interrupteur K dans la position 2 pour recharger la pile ;

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

25 | 2.1- Indiquer l'électrode qui joue le rôle de la cathode.

5 | 2.2- Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu.

75 | 2.3- Calculer la durée Δt nécessaire pour que la concentration des ions Zn^{2+} devienne $[\text{Zn}^{2+}]_{\Delta t} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



LES TR.FORCEES 2012 S.RATT

Le nickelage d'une lame de fer

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.

L'objectif de cette partie consiste à étudier le recouvrement d'une lame de fer par une couche de nickel à l'aide de l'électrolyse.

Données :

La masse volumique du nickel : $\rho = 8,9.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

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

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

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 $C_m = 11 \text{ g.L}^{-1}$ et de volume $V = 1,0 \text{ L}$.

On relie le pôle négatif d'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 ?

LES TR.FORCEES 2011 S.RATT

La préparation de certains métaux se fait par l'électrolyse de solution aqueuses qui contiennent les cations de ces métaux.

Plus de 50% de la production mondiale du zinc est obtenue par électrolyse de la solution de sulfate de zinc acidifiée par l'acide sulfurique.

Données :

- Masse molaire du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$;

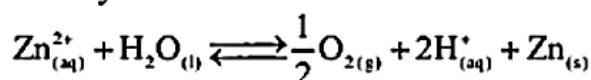
- Constante de Faraday : $F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

- volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24,0 \text{ L.mol}^{-1}$.

La cellule de l'électrolyseur est constituée de deux électrodes et d'une solution de sulfate de zinc acidifiée.

Un générateur électrique appliquant entre les deux électrodes une tension constante permet d'obtenir un courant d'intensité $I = 8,0.10^4 \text{ A}$.

L'équation de la réaction de l'électrolyse est :



- 1- Ecrire la demie-équation électronique correspondant à la formation du zinc et celle correspondante à la formation du dioxygène.
 - 2- Déterminer, en justifiant la réponse, le pôle du générateur qui est lié à l'électrode au niveau de laquelle se dégage le dioxygène.
 - 3- L'électrolyse commence à l'instant $t_0 = 0$.
- A un instant t la charge électrique qui a été transportée dans le circuit est $Q = I \cdot \Delta t$ avec $\Delta t = t - t_0$.
- On désigne par x l'avancement de la réaction à l'instant t . Montrer que $I = \frac{2 \cdot F \cdot x}{\Delta t}$
- 4- Calculer la masse du zinc formée pendant $\Delta t = 12\text{h}$ de fonctionnement de l'électrolyseur.

LES TR.FORCEES 2010 S.RATT

Argenture par électrolyse

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).

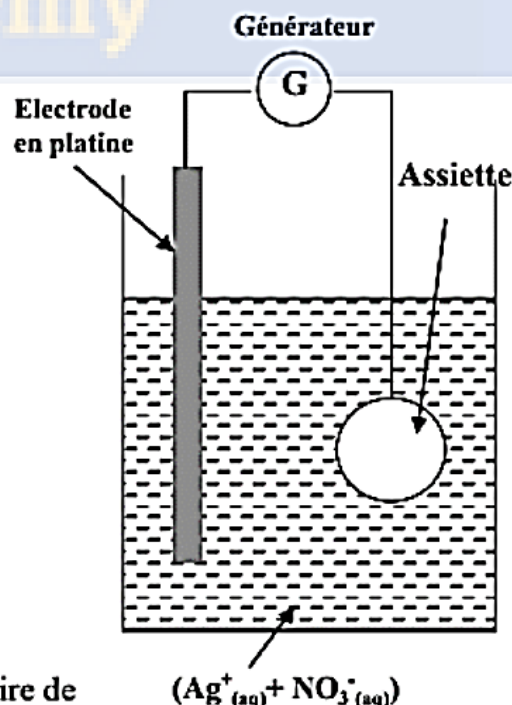
Seuls les couples $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ interviennent dans cet électrolyse.

- 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.

5.1- 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 Δt . Calculer la valeur de I .

5.2- Calculer le volume $V(\text{O}_2)$ du dioxygène formé pendant Δt .



Production du Zinc par électrolyse

Plus de la moitié de la production mondiale en Zinc se réalise par électrolyse de solution de sulfate de Zinc acidifiée.

L'électrolyse est réalisée par utilisation de deux électrodes en graphite. Les deux couples intervenant dans cette électrolyse sont : $(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Zn}_{(\text{s})})$ et $(\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})$.

Sur l'un des électrodes se dépose du Zinc métallique, et au voisinage de l'autre électrode se dégage du dioxygène gazeux.

On donne :

- Constante de Faraday : $1 \mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$;

- Masse molaire du Zinc : $M(\text{Zn}) = 65 \text{ g.mol}^{-1}$.

1- Ecrire l'équation modélisant la réaction ayant lieu au voisinage de la cathode et celle ayant lieu au voisinage de l'anode.

2- En déduire l'équation globale modélisant la réaction de l'électrolyse.

3- On réalise industriellement cette électrolyse avec un courant d'intensité $I = 8.10^4 \text{ A}$.

3-1- Calculer la masse m du métal Zinc résultante au bout de la durée de fonctionnement $\Delta t = 24 \text{ h}$.

3-2- On considère une solution aqueuse de volume $V = 1,0.10^3 \text{ L}$, contenant des ions $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ de concentration molaire initiale $[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la durée $\Delta t'$ nécessaire pour que la concentration molaire effective des ions $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ devienne $[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_f = 0,70 \text{ mol.L}^{-1}$, sachant que l'intensité du courant électrique reste la même $I = 8.10^4 \text{ A}$.

On suppose que le volume de la solution reste constant au cour de l'électrolyse.