EXERCICE III. DE LA BROCANTE À L'ORFÈVRERIE (4 points)

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

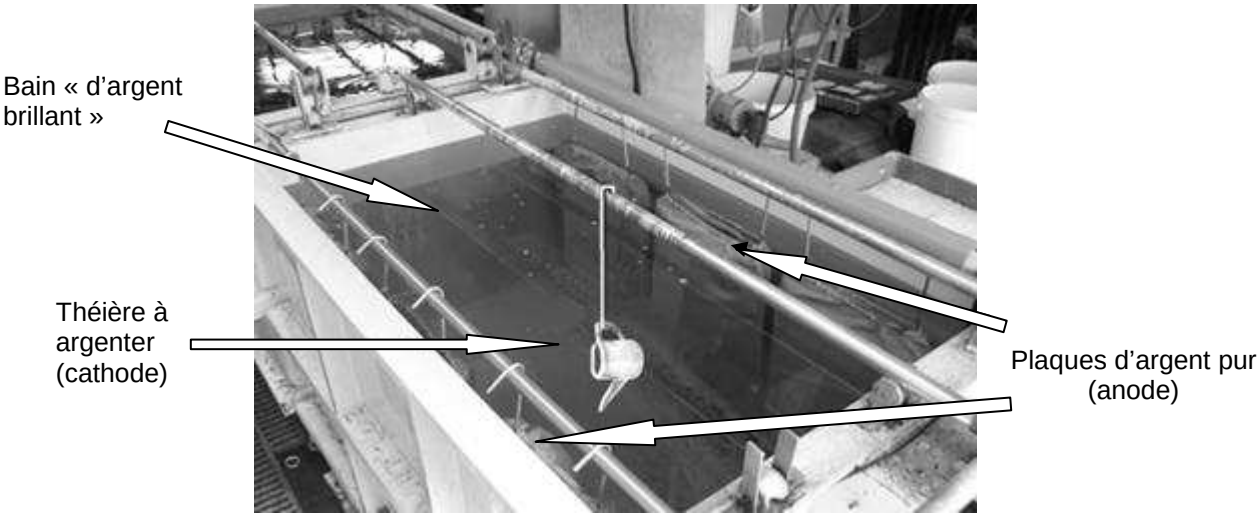


Figure 4. Théière plongée dans le bain « d'argent brillant »

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 :

$$Ag^{+}_{①}\ (aq) + e^{-} = \ Ag_{①}\ (s)$$

Quel est l'intérêt d'avoir utilisé la théière comme cathode ?
1.3. À l'anode (notée ②), l'argent métallique $Ag_{②}$ des plaques réagit, écrire l'équation de la réaction à cette électrode. On notera $Ag^{+}_{②}$ 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 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 Δt = 35 min. L'intensité du courant délivrée par le générateur est constante et vaut I = 7,0 A.

2.1. Exprimer la quantité d'électricité Q qui a traversé l'électrolyseur pendant une durée Δt.
2.2. Donner l'expression de la quantité de matière d'électrons échangés $n(e^{-}_{éch})$ pendant l'électrolyse en fonction de Q, N_A et e.
2.3. Montrer que la masse d'argent métallique $m(Ag_{dép})$ déposée sur la théière pendant l'électrolyse a pour expression : $m(Ag_{dép}) = \dfrac{I.\Delta t}{N_A.e}.M(Ag)$.
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**).

Poinçon, fabrication française qualité I





Poinçon, fabrication française qualité II

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 µm			
	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 $V(Ag_{dép})$ d'argent déposé sur la théière au cours de l'électrolyse en fonction de $m(Ag_{dép})$ et ρ (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. Déduire des données du tableau ci-dessus, le poinçon de l'orfèvre à appliquer sur la théière restaurée.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE III

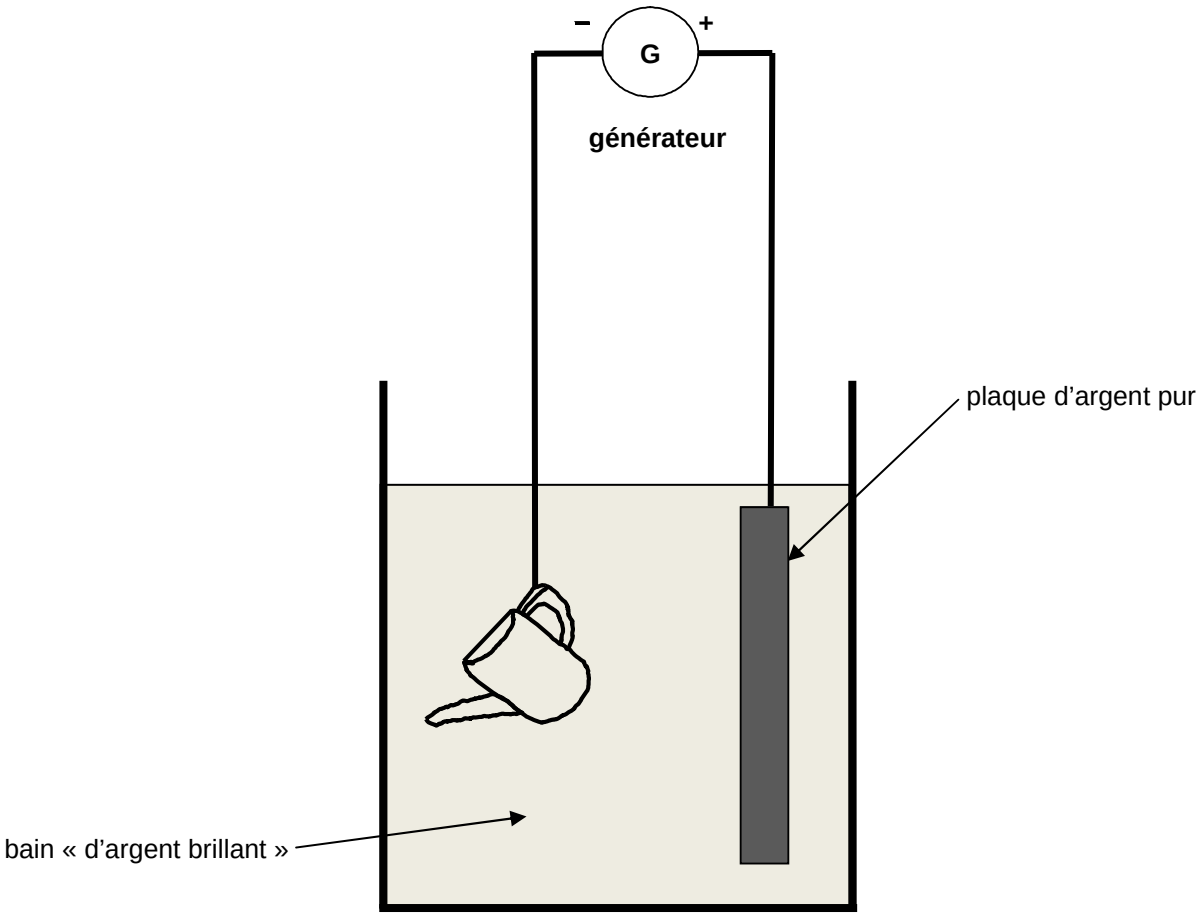


Figure 5. Schéma simplifié de l'électrolyseur