Spécialité : C'est nickel

Bac S 2012 Métropole (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1.1 Pourquoi la pièce à recouvrir est-elle reliée au pôle négatif du générateur ? Justifier par la réaction qui a lieu sur cette pièce.

Le pôle négatif du générateur fournit des électrons à la pièce. Les ions Ni^{2+} du bain captent ces électrons à sa surface et se réduisent en nickel métallique, qui se dépose :

$\mathrm{Ni}^{2+}(\mathrm{aq}) + 2\,\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Ni}(\mathrm{s})$: le nickel se dépose sur la pièce reliée au pôle $-$.

COMPRENDRE
Pour déposer un métal, il faut réduire son cation, donc lui apporter des électrons : c'est le rôle de la borne négative, par où les électrons sortent du générateur.

1.1.2 La pièce constitue-t-elle l'anode ou la cathode ? Justifier.

Sur la pièce a lieu une réduction (question 1.1.1). Par définition, l'électrode où se produit une réduction est la cathode.

La pièce à nickeler est la **cathode**.

MÉTHODE
Moyen mnémotechnique : Réduction à la Cathode, Oxydation à l'Anode (deux consonnes, deux voyelles). La définition repose sur la réaction, pas sur le signe de la borne.

1.1.3 Pourquoi l'électrode reliée au pôle positif du générateur est-elle en nickel ?

À l'électrode reliée au pôle $+$ (l'anode), le générateur prélève des électrons : il s'y produit une oxydation. Avec une électrode en nickel, c'est le métal lui-même qui s'oxyde :

$$\mathrm{Ni}(\mathrm{s}) \longrightarrow \mathrm{Ni}^{2+}(\mathrm{aq}) + 2\,\mathrm{e}^-$$

Il se forme à l'anode autant d'ions Ni^{2+} qu'il en est consommé à la cathode.

L'anode en nickel régénère les ions Ni^{2+} : leur concentration dans le bain reste constante.

COMPRENDRE
C'est une électrolyse à anode soluble : le nickel passe de l'anode à la pièce par l'intermédiaire de la solution. Le texte demandait justement une concentration à peu près constante.

1.2.1 Déterminer la quantité de matière $n(\mathrm{Ni})$ correspondant à un dépôt de masse m, puis la quantité d'électrons $n(\mathrm{e}^-)$ qui doit circuler.

Données utiles $m = 1{,}0$ g ; $M(\mathrm{Ni}) = 59$ g · mol^{-1}

$$n(\mathrm{Ni}) = \frac{m}{M(\mathrm{Ni})} = \frac{1{,}0}{59} = 1{,}7 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

D'après $\mathrm{Ni}^{2+} + 2\,\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Ni}$, il faut deux électrons par atome de nickel déposé :

$$n(\mathrm{e}^-) = 2\,n(\mathrm{Ni}) = 2 \times \frac{1{,}0}{59}$$

$n(\mathrm{Ni}) = 1{,}7 \times 10^{-2}$ mol ; $n(\mathrm{e}^-) = 3{,}4 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 de la demi-équation donne une durée d'électrolyse deux fois trop faible.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme m et $M(\mathrm{Ni})$. Garder la valeur non arrondie en mémoire pour les calculs suivants.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{1.0}{59} \approx 0.01694915$

$\frac{2 \times 1.0}{59} \approx 0.03389831$

1.2.2 Déterminer la quantité d'électricité Q nécessaire à cette électrolyse.

Données utiles $n(\mathrm{e}^-)$ (Q1.2.1) ; $N_A = 6{,}0 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$; $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C

Chaque électron porte la charge e ; le nombre d'électrons est $n(\mathrm{e}^-) \times N_A$:

$$Q = n(\mathrm{e}^-)\, N_A\, e = 2 \times \frac{1{,}0}{59} \times 6{,}0 \times 10^{23} \times 1{,}6 \times 10^{-19}$$

$\boxed{Q = 3{,}3 \times 10^{3}\ \mathrm{C}}$

MÉTHODE
Le produit $N_A\, e \approx 9{,}6 \times 10^{4}\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$ est la charge d'une mole d'électrons (le faraday) : $Q = n(\mathrm{e}^-) \times 9{,}6 \times 10^{4}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2 \times 1.0}{59} \times 6.0 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19} \approx 3254.237$

1.2.3 L'intensité vaut $I = 6{,}0$ A. Calculer la durée Δt de l'électrolyse (rendement de 100 %).

Données utiles Q (Q1.2.2) ; $I = 6{,}0$ A

Courant constant : $Q = I\,\Delta t$, donc $\Delta t = \dfrac{Q}{I}$

$$\Delta t = \frac{3254}{6{,}0} = 5{,}4 \times 10^{2}\ \mathrm{s}$$

$\boxed{\Delta t = 5{,}4 \times 10^{2}\ \mathrm{s}\text{, soit environ 9 min}}$

PIÈGE
Diviser la valeur arrondie $3{,}3 \times 10^{3}$ par 6,0 donne 550 s : utiliser la valeur non arrondie de Q .

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{\frac{2 \times 1.0}{59} \times 6.0 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19}}{6.0} \approx 542.3729$

2.1 Le titrage est-il direct ou indirect ? Justifier.

Les ions Ni^{2+} ne réagissent pas avec la solution titrante : ils sont d'abord consommés par un excès connu d'EDTA (réaction 1), puis c'est l'EDTA restant qu'on titre par les ions Zn^{2+} (réaction 2).

Le titrage est **indirect** (titrage de l'excès d'EDTA, dit « en retour »).

COMPRENDRE
On obtient $n(\mathrm{Ni}^{2+})$ par différence : quantité d'EDTA introduite moins quantité d'EDTA restante.

2.2 Parmi Zn^{2+}, Y^{4-} et Ni^{2+}, quels ions sont présents dans l'erlenmeyer avant puis après l'équivalence ?

Réaction de titrage : $Zn^{2+} + Y^{4-} \longrightarrow ZnY^{2-}$ (réaction 2).

Avant l'équivalence : les ions Ni^{2+} ont tous réagi avec l'EDTA en excès (réaction 1 totale) ; chaque ion Zn^{2+} versé est aussitôt consommé par l'EDTA restant.

Après l'équivalence : tout l'EDTA a été consommé ; les ions Zn^{2+} ajoutés ne réagissent plus et s'accumulent.

Avant : Y^{4-} seulement ; après : Zn^{2+} seulement.

PIÈGE
Citer Ni^{2+} avant l'équivalence : ils sont sous forme complexée NiY^{2-}, donc absents à l'état libre.

2.3 En déduire la couleur de la solution avant et après l'équivalence.

Données utiles NET rose en présence d'ions Zn^{2+} ou Ni^{2+} libres, bleu en leur absence

Avant l'équivalence, aucun ion Zn^{2+} ni Ni^{2+} libre (question 2.2) : l'indicateur est bleu. Après, des ions Zn^{2+} libres apparaissent : il devient rose.

Bleu avant l'équivalence, rose après : l'équivalence est repérée par le virage du bleu au rose.

2.4 Déterminer, à l'aide de la réaction 2, la quantité $n_{rest}(Y^{4-})$ d'ions EDTA restant à l'issue de la deuxième étape.

Données utiles $[Zn^{2+}] = 6{,}45 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$; $V_E = 6{,}1$ mL

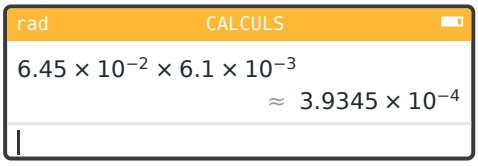
À l'équivalence, les réactifs de la réaction 2 ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (1 pour 1) :

$$n_{rest}(Y^{4-}) = n_{versé}(Zn^{2+}) = [Zn^{2+}]\,V_E = 6{,}45 \times 10^{-2} \times 6{,}1 \times 10^{-3}$$

$n_{rest}(Y^{4-}) = 3{,}9 \times 10^{-4}$ mol

PIÈGE
Laisser V_E en mL donne un résultat mille fois trop grand.

À LA CALCULATRICE



2.5 Écrire une relation entre $n_0(Y^{4-})$, $n_{rest}(Y^{4-})$ et $n_{réagi}(Y^{4-})$.

L'EDTA introduit a en partie réagi avec les ions nickel, le reste demeure en solution :

$$n_0(Y^{4-}) = n_{réagi}(Y^{4-}) + n_{rest}(Y^{4-})$$

2.6 À l'aide de la réaction 1, en déduire $n(Ni^{2+})$ ayant réagi avec Y^{4-}, puis calculer $[Ni^{2+}]_2$.

Données utiles $n_0(Y^{4-}) = 8{,}6 \times 10^{-4}$ mol ; $n_{rest}(Y^{4-})$ (Q2.4) ; $V_2 = 10{,}0$ mL

Réaction 1 : $Ni^{2+} + Y^{4-} \longrightarrow NiY^{2-}$, totale, EDTA en excès : un ion Ni^{2+} consomme un ion Y^{4-}.

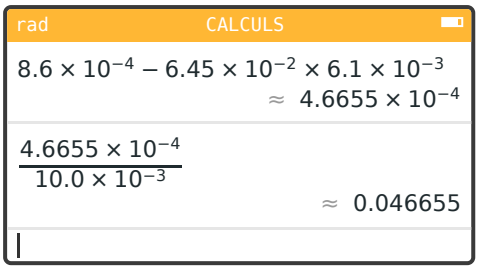
$$n(Ni^{2+}) = n_{réagi}(Y^{4-}) = n_0(Y^{4-}) - n_{rest}(Y^{4-}) = 8{,}6 \times 10^{-4} - 3{,}9 \times 10^{-4} = 4{,}7 \times 10^{-4}\ mol$$

$$[Ni^{2+}]_2 = \frac{n(Ni^{2+})}{V_2} = \frac{4{,}7 \times 10^{-4}}{10{,}0 \times 10^{-3}}$$

$n(Ni^{2+}) = 4{,}7 \times 10^{-4}$ mol ; $[Ni^{2+}]_2 = 4{,}7 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$

COMPRENDRE
Tous les ions Ni^{2+} du prélèvement ont réagi, car l'EDTA était en excès : il en reste encore à l'issue de l'étape 2.

À LA CALCULATRICE



2.7 Vérifier que $[Ni^{2+}]_1 \approx 9{,}4 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis montrer que la solution S1 convient pour l'électrolyse.

Données utiles $[Ni^{2+}]_2$ (Q2.6) ; S2 obtenue en diluant S1 vingt fois ; concentration habituelle du bain : de l'ordre de $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (partie 1)

Dilution d'un facteur 20 : $[Ni^{2+}]_1 = 20 \times [Ni^{2+}]_2 = 20 \times 4{,}7 \times 10^{-2} = 9{,}4 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur attendue.

Cette concentration est proche de $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'ordre de grandeur indiqué dans la partie 1.

$[Ni^{2+}]_1 \approx 9{,}4 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (attendu : $9{,}4 \times 10^{-1}$) : S1 peut servir à l'électrolyse.

COMPRENDRE

Sans arrondi intermédiaire, on trouve $0{,}93\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: l'écart avec 0,94 vient seulement de l'arrondi, d'où le « environ » de l'énoncé.

À LA CALCULATRICE

