Un dosage pour déterminer la durée de fonctionnement d'une pile

Bac S 2012 Polynésie (ancien programme) · Exercice 1 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1.1 Sur le schéma de l'annexe 1, indiquer le sens conventionnel du courant et les polarités de la pile. Justifier.

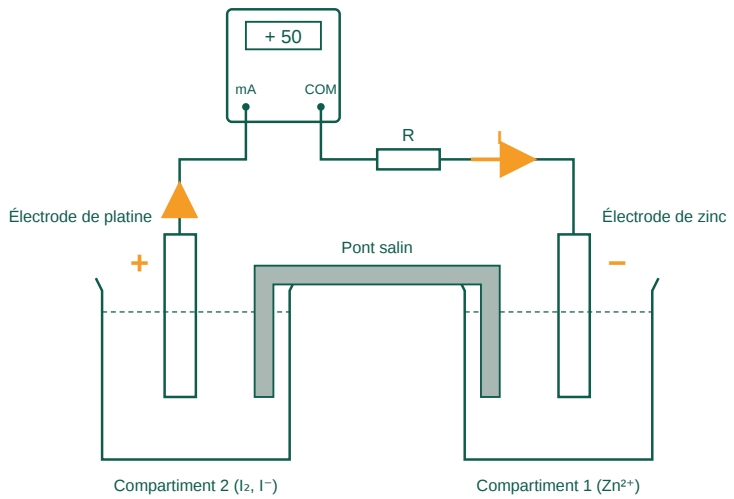
L'ampèremètre affiche une valeur positive : le courant entre par sa borne mA et sort par sa borne COM.

La borne mA est reliée à l'électrode de platine : à l'extérieur de la pile, le courant sort par le platine et rentre par le zinc.

Le courant sort d'une pile par son pôle positif.

Électrode de platine : pôle $+$; électrode de zinc : pôle $-$; à l'extérieur, le courant va du platine vers le zinc (annexe ci-dessous).

MÉTHODE
Signe affiché par l'ampèremètre : positif, le courant entre par mA ; négatif, il entre par COM. On remonte ensuite le circuit jusqu'à la borne de la pile.



1.1 · Annexe 1 complétée : sens du courant et polarités

1.2 Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes et préciser la nature de ces réactions.

Au pôle $-$ (zinc), le zinc cède des électrons : c'est une **oxydation**.

$$\mathrm{Zn_{(s)} = Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2\,e^-}$$

Au pôle $+$ (platine), le diiode capte ces électrons : c'est une **réduction**.

$$\mathrm{I_{2\,(aq)} + 2\,e^- = 2\,I^-{}_{(aq)}}$$

Zinc : $\mathrm{Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-}$ (oxydation) ; platine : $\mathrm{I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-}$ (réduction)

COMPRENDRE
Le platine ne réagit pas : il sert seulement de conducteur pour amener les électrons au diiode de la solution.

1.3 En déduire l'équation globale de fonctionnement de la pile.

Les deux demi-équations échangent chacune 2 électrons ; on les additionne membre à membre :

$$\mathrm{Zn_{(s)} + I_{2\,(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2\,I^-{}_{(aq)}}$$

PIÈGE
Laisser des électrons dans l'équation globale. Ici les nombres d'électrons sont déjà égaux, aucune multiplication n'est nécessaire.

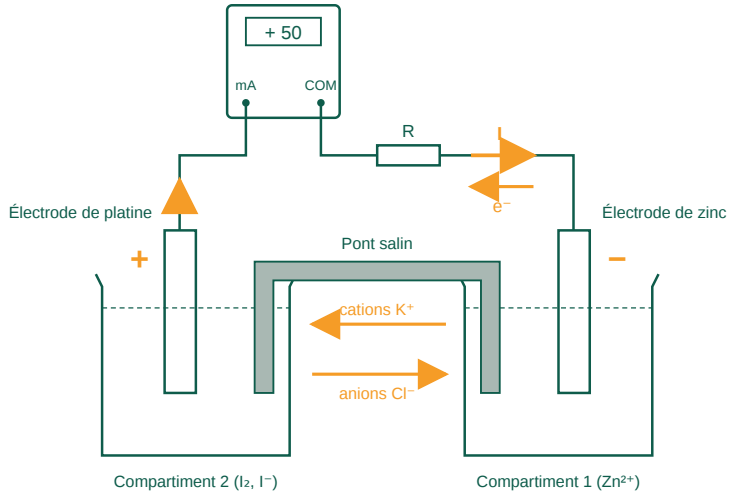
1.4 Préciser la nature et le sens de déplacement des porteurs de charges à l'intérieur et à l'extérieur de la pile, en complétant l'annexe 1.

À l'extérieur de la pile (fils, ampèremètre, résistance) : les porteurs de charges sont les **électrons** ; ils vont du zinc (pôle $-$) vers le platine (pôle $+$), en sens inverse du courant.

À l'intérieur de la pile (solutions et pont salin) : les porteurs de charges sont les **ions**. Dans le pont salin, les cations K^+ se déplacent vers le compartiment 2 (platine), dans le sens du courant, et les anions Cl^- vers le compartiment 1 (zinc).

Électrons du zinc vers le platine dans le circuit extérieur ; ions dans la pile : K^+ vers le platine, Cl^- vers le zinc.

COMPRENDRE
Le pont salin maintient chaque solution électriquement neutre : Cl^- compense les ions Zn^{2+} formés, K^+ compense la consommation de charges négatives au compartiment 2.



1.4 · Annexe 1 complétée : porteurs de charge

2.1 Donner l'expression du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ et calculer sa valeur.

Données utiles $[Zn^{2+}]_0 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[I_2]_0 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[I^-]_0 = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Pour $Zn_{(s)} + I_{2\,(aq)} = Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2\,I^-{}_{(aq)}$ (le zinc solide n'apparaît pas) :

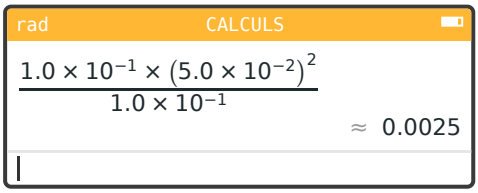
$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_0\,[I^-]_0^2}{[I_2]_0} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times (5{,}0 \times 10^{-2})^2}{1{,}0 \times 10^{-1}}$$

$Q_{r,i} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ (sans unité)

PIÈGE
Oublier le carré sur $[I^-]$ (coefficient 2) ou faire figurer le solide Zn dans le quotient.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les concentrations données.

À LA CALCULATRICE



2.2 Avec $K = 10^{46}$ à 25 °C, prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.

Données utiles $Q_{r,i} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ (2.1) ; $K = 10^{46}$

Critère d'évolution spontanée : on compare $Q_{r,i}$ à K.

$Q_{r,i} = 2{,}5 \times 10^{-3} < K = 10^{46}$: Q_r doit augmenter jusqu'à K.

Le système évolue dans le sens direct : $\mathrm{Zn} + \mathrm{I_2} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + 2\,\mathrm{I^-}$.

COMPRENDRE
Ce sens direct est cohérent avec les polarités trouvées en 1.1 : le zinc est oxydé au pôle −.

2.3 Que peut-on dire de l'évolution de la concentration en diiode dans le compartiment 2 lorsque la pile fonctionne ? Justifier à partir de l'expression de Q_r.

Pendant le fonctionnement, l'évolution dans le sens direct fait augmenter $Q_r = \dfrac{[\mathrm{Zn^{2+}}]\,[\mathrm{I^-}]^2}{[\mathrm{I_2}]}$ vers K.

Le diiode est un réactif : il est consommé, et $[\mathrm{I_2}]$, au dénominateur, diminue, tandis que $[\mathrm{Zn^{2+}}]$ et $[\mathrm{I^-}]$, au numérateur, augmentent ; cela fait bien croître Q_r.

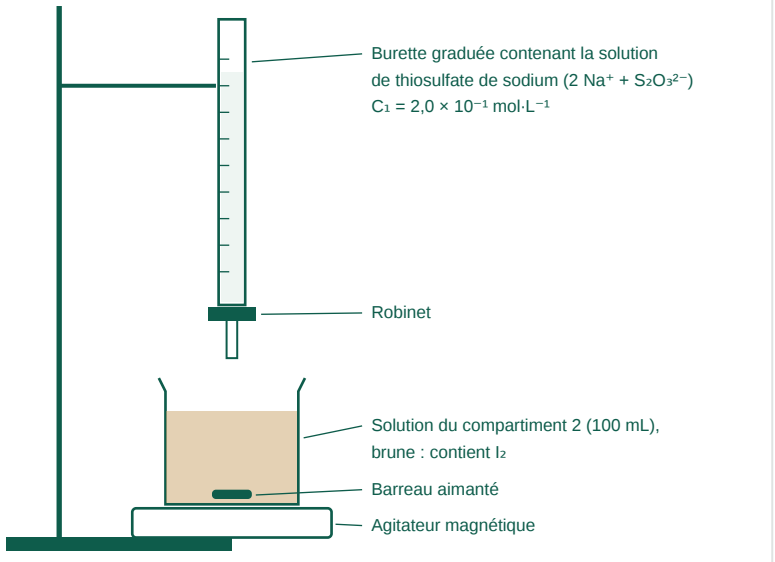
La concentration en diiode diminue au cours du fonctionnement.

3.1 Faire un schéma annoté du dispositif expérimental de dosage.

Burette graduée contenant la solution titrante de thiosulfate de sodium ($C_1 = 2{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$) ; bécher contenant la solution du compartiment 2 (solution titrée) ; agitateur magnétique et barreau aimanté.

Schéma annoté ci-dessous.

PIÈGE
Oublier les annotations : nom et concentration de la solution titrante, solution titrée, agitation. Un schéma sans légende ne rapporte presque rien.



3.1 · Dispositif de dosage du diiode

3.2 Définir l'équivalence d'un dosage. Comment la repère-t-on ici ?

À l'équivalence, les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage : ils sont tous deux entièrement consommés.

Le diiode est la seule espèce colorée. Avant l'équivalence, il reste du diiode : la solution est brune. À l'équivalence, tout le diiode a réagi.

L'équivalence est repérée par la disparition de la teinte brune : la solution devient incolore.

MÉTHODE
Titrage colorimétrique sans indicateur : repérer l'espèce colorée et dire si la couleur apparaît ou disparaît à l'équivalence.

3.3.1 Compléter le tableau d'avancement de l'annexe 1 ; x' est l'avancement de la réaction de dosage.

État initial : n_1 ; n_2 ; 0 ; $n_i(\mathrm{I}^-)$.

En cours de transformation : $n_1 - 2x'$; $n_2 - x'$; x' ; $n_i(\mathrm{I}^-) + 2x'$.

Tableau complété ci-dessous.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant x' pour $\mathrm{S_2O_3^{2-}}$ et pour $\mathrm{I^-}$.

Équation		$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	n_1	n_2	0	$n_i(I^-)$
En cours de transformation	x'	$n_1 - 2x'$	$n_2 - x'$	x'	$n_i(I^-) + 2x'$

3.3.1 · Annexe 1 complétée : tableau d'avancement du dosage

3.3.2 Déterminer la quantité de matière n_2 de diiode restant dans le compartiment 2 avant le dosage.

Données utiles $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_{1,E} = 14{,}7\ \mathrm{mL}$

À l'équivalence, les deux réactifs sont épuisés : $n_2 - x'_E = 0$ et $n_1 - 2x'_E = 0$, avec $n_1 = C_1\,V_{1,E}$.

Donc $n_2 = x'_E = \dfrac{C_1\,V_{1,E}}{2}$.

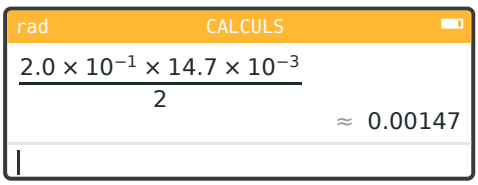
$$n_2 = \frac{2{,}0 \times 10^{-1} \times 14{,}7 \times 10^{-3}}{2} = 1{,}47 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

$n_2 = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Écrire $n_2 = C_1\,V_{1,E}$ en oubliant le facteur 2 de l'équation de dosage, ou laisser $V_{1,E}$ en mL.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs (limités par C_1) pour le résultat, mais on garde $1{,}47 \times 10^{-3}$ mol pour la suite des calculs.

À LA CALCULATRICE



3.3.3 En déduire la quantité de matière $n_{cons}(\mathrm{I_2})$ de diiode consommé lors du fonctionnement de la pile.

Données utiles $[\mathrm{I_2}]_0 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V = 100\ \mathrm{mL}$; n_2 (3.3.2)

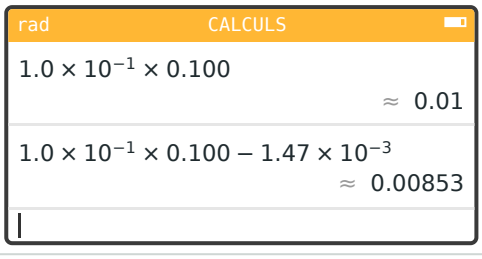
Quantité initiale de diiode : $n_0(\mathrm{I_2}) = [\mathrm{I_2}]_0\, V = 1{,}0 \times 10^{-1} \times 0{,}100 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

Le diiode consommé est la différence entre l'initial et le restant :

$$n_{cons}(\mathrm{I_2}) = n_0(\mathrm{I_2}) - n_2 = 1{,}0 \times 10^{-2} - 1{,}47 \times 10^{-3} = 8{,}53 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

$n_{cons}(\mathrm{I_2}) = 8{,}5 \times 10^{-3}$ mol

À LA CALCULATRICE



3.4.1 En déduire la valeur de l'avancement x de la réaction de fonctionnement de la pile au bout de la durée Δt.

Données utiles $n_{cons}(\mathrm{I_2})$ (3.3.3)

Dans l'équation de fonctionnement $\mathrm{Zn + I_2 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,I^-}$, le coefficient du diiode est 1 : $n_{cons}(\mathrm{I_2}) = x$.

$x = 8{,}5 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE

Confondre x (réaction de la pile) et x' (réaction de dosage) : ce sont deux réactions différentes.

3.4.2 Exprimer la quantité de matière d'électrons échangée pendant le fonctionnement de la pile en fonction de x.

D'après $\mathrm{Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-}$, chaque fois que la réaction de la pile se produit, 2 électrons circulent dans le circuit.

$n(e^-) = 2x$

3.4.3 Vérifier que la quantité d'électricité fournie par la pile est proche de $1{,}6 \times 10^3$ C.

Données utiles $F = 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$; x (3.4.1)

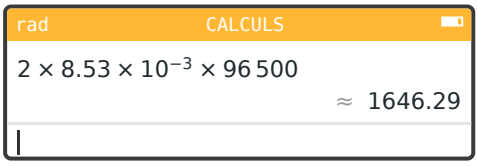
$$Q = n(e^-)\, F = 2x\, F = 2 \times 8{,}53 \times 10^{-3} \times 96\,500 = 1{,}65 \times 10^3\ \mathrm{C}$$

$Q = 1{,}6 \times 10^3$ C, valeur attendue $1{,}6 \times 10^3$ C : c'est vérifié.

COMPRENDRE

F est la charge d'une mole d'électrons, en valeur absolue : $F = N_A \times e$.

À LA CALCULATRICE



3.4.4 En déduire la durée Δt de fonctionnement de la pile.

Données utiles $I = 50\ \text{mA}$ (constante) ; Q (3.4.3)

Pour un courant d'intensité constante : $Q = I\,\Delta t$, donc $\Delta t = \dfrac{Q}{I}$.

$$\Delta t = \frac{1{,}65 \times 10^{3}}{50 \times 10^{-3}} = 3{,}3 \times 10^{4}\ \text{s}$$

$\Delta t = 3{,}3 \times 10^{4}$ s, soit environ 9 h

PIÈGE
Garder I en mA : le résultat serait 1000 fois trop petit.

À LA CALCULATRICE

