Réalisation d'une pile nickel-zinc

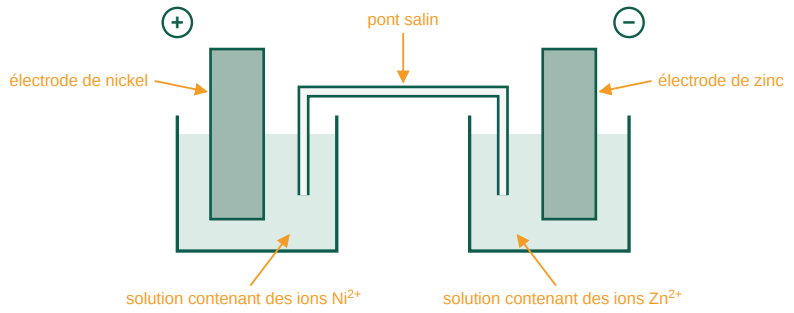
Bac S 2003 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 L'électrode positive est l'électrode de nickel. Légender le schéma de la figure 1 : électrode de zinc, électrode de nickel, pont salin, solution contenant des ions $\mathrm{Zn^{2+}}$, solution contenant des ions $\mathrm{Ni^{2+}}$.

La borne $+$ est l'électrode de nickel : elle plonge dans la solution contenant les ions $\mathrm{Ni^{2+}}$. La borne $-$ est donc l'électrode de zinc, qui plonge dans la solution contenant les ions $\mathrm{Zn^{2+}}$. Le tube qui relie les deux béchers est le pont salin.

Schéma légendé : voir la figure 1 ci-dessous.

COMPRENDRE
Chaque demi-pile associe un métal et son propre cation : le nickel trempe dans $\mathrm{Ni^{2+}}$, le zinc dans $\mathrm{Zn^{2+}}$. Les deux réactifs $\mathrm{Ni^{2+}}$ et Zn ne sont jamais en contact direct.



1.1 · Figure 1 de l'annexe, légendée

1.2 Écrire les demi-équations aux électrodes en précisant oxydation ou réduction, puis l'équation de la réaction globale. Calculer le quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$. Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

Données utiles $[\mathrm{Ni^{2+}}]_i = [\mathrm{Zn^{2+}}]_i = C = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $K = 10^{18}$

Électrode de nickel (borne $+$) : elle reçoit les électrons, il s'y produit une **réduction** :

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

Électrode de zinc (borne $-$) : elle cède des électrons au circuit, il s'y produit une **oxydation** :

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

Réaction globale quand la pile débite :

$$\mathrm{Ni^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) = Zn^{2+}\,(aq) + Ni\,(s)}$$

Quotient réactionnel initial (les solides n'y figurent pas) :

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Zn^{2+}}]_i}{[\mathrm{Ni^{2+}}]_i} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2}}{5{,}0 \times 10^{-2}} = 1{,}0$$

$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct. Des ions $\mathrm{Ni^{2+}}$ sont réduits sur le nickel, qui consomme des électrons : c'est bien la borne positive.

$Q_{r,i} = 1{,}0 \ll K = 10^{18}$: évolution en sens direct, cohérente avec la polarité proposée.

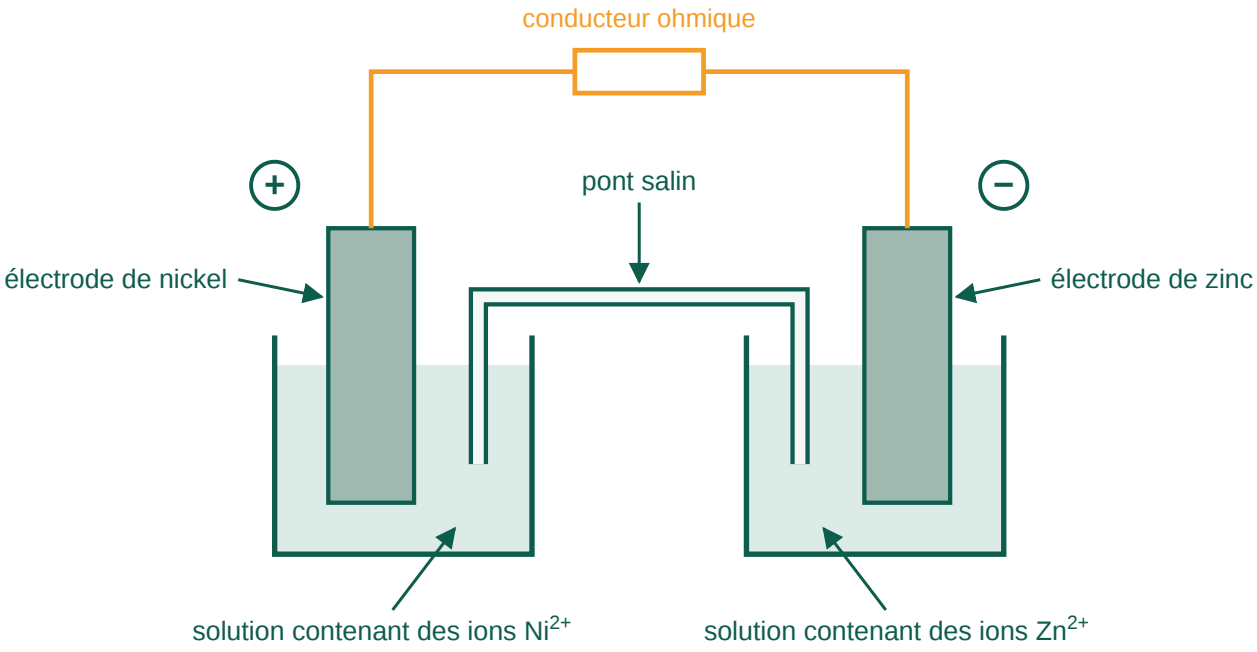
PIÈGE
Faire apparaître Zn et Ni dans Q_r. Les métaux solides n'ont pas de concentration : seuls les ions en solution interviennent.

MÉTHODE
Critère d'évolution : comparer $Q_{r,i}$ à K. Si $Q_{r,i} < K$, sens direct ; si $Q_{r,i} > K$, sens inverse. En déduire où sont consommés les électrons : c'est la borne $+$.

2.1.1 On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique. Compléter le schéma de la figure 1.

On relie les deux électrodes par des fils de connexion à un conducteur ohmique placé à l'extérieur de la pile : le circuit est alors fermé.

Schéma complété : voir la figure ci-dessous.



2.1.1 · Figure 1 complétée : la pile débite dans un conducteur ohmique

2.1.2 Préciser sur ce schéma le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.

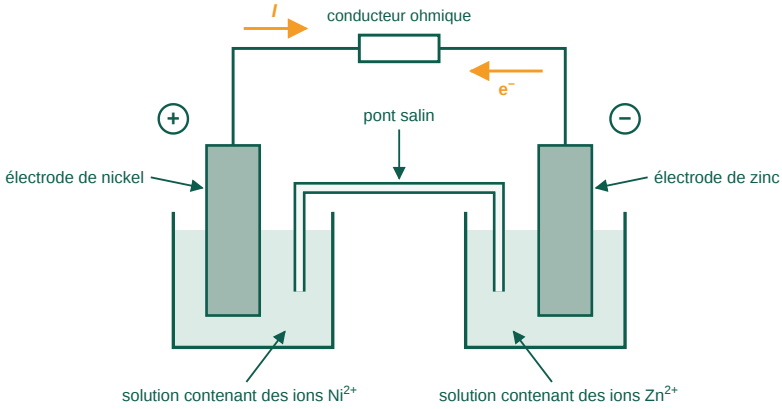
Dans le circuit extérieur, le courant sort de la pile par sa borne + : il va de l'électrode de nickel vers l'électrode de zinc à travers le conducteur ohmique.

Les électrons se déplacent en sens inverse du courant : ils partent de l'électrode de zinc, où ils sont libérés par l'oxydation, et arrivent à l'électrode de nickel.

Courant : du nickel (+) vers le zinc (−) ; électrons : du zinc vers le nickel.

COMPRENDRE

Les électrons ne circulent que dans les fils et les métaux. Dans les solutions et le pont salin, ce sont des ions qui transportent la charge et maintiennent la neutralité électrique de chaque bécher.



2.1.2 · Sens du courant et des électrons dans le circuit extérieur

2.2 Comment varie la concentration des ions positifs dans chacun des béchers ? En déduire l'évolution du quotient réactionnel Q_r.

Dans le bécher du nickel, les ions Ni^{2+} sont consommés par la réduction : $[\mathrm{Ni}^{2+}]$ diminue.

Dans le bécher du zinc, des ions Zn^{2+} sont formés par l'oxydation : $[\mathrm{Zn}^{2+}]$ augmente.

Comme $Q_r = \dfrac{[\mathrm{Zn}^{2+}]}{[\mathrm{Ni}^{2+}]}$, le numérateur augmente et le dénominateur diminue.

$[\mathrm{Ni}^{2+}]$ diminue, $[\mathrm{Zn}^{2+}]$ augmente : Q_r augmente au cours du fonctionnement.

2.3 La masse des électrodes ne limitant pas la réaction, pour quelle raison la pile s'arrêtera-t-elle de débiter ? Quelle est alors la valeur numérique de Q_r ?

Données utiles $K = 10^{18}$

Q_r augmente à partir de 1,0 et se rapproche de K. Lorsque Q_r atteint K, le système est à l'équilibre chimique : il n'évolue plus, aucun électron n'est échangé et l'intensité du courant est nulle. La pile est usée.

La pile s'arrête quand l'état d'équilibre est atteint : $Q_{r,\text{éq}} = K = 10^{18}$.

COMPRENDRE
$Q_r = 10^{18}$ signifie qu'il reste alors 10^{18} fois moins d'ions Ni^{2+} que d'ions Zn^{2+} : pratiquement plus aucun. Voilà pourquoi la question suivante traite la réaction comme totale.

2.4 La réaction étant considérée comme totale, calculer l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

Données utiles $C = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 100\ \text{mL} = 0{,}100\ \text{L}$

Le zinc de l'électrode est en excès : le réactif limitant est l'ion Ni^{2+}.

Sa quantité à l'avancement x est $n(\mathrm{Ni}^{2+}) = C\,V - x$. Elle s'annule pour $x = x_{max}$:

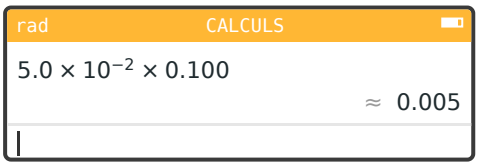
$$C\,V - x_{max} = 0 \quad \text{soit} \quad x_{max} = C\,V = 5{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}100$$

$x_{max} = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$

PIÈGE
Laisser le volume en millilitres : avec une concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut $V = 0{,}100$ L.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($C = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

À LA CALCULATRICE



2.5 Quelle relation existe-t-il entre x_{max} et la quantité de matière d'électrons qui ont circulé ? En déduire la quantité totale d'électricité fournie par cette pile.

Données utiles $x_{max} = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol (2.4) ; $F = 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'après les demi-équations, chaque ion Ni^{2+} réduit correspond à 2 électrons qui traversent le circuit. Pour un avancement x_{max} :

$$n(\mathrm{e}^-) = 2\,x_{max}$$

Une mole d'électrons porte la charge F, donc la quantité d'électricité totale est :

$$Q_{max} = n(\mathrm{e}^-)\,F = 2\,x_{max}\,F = 2 \times 5{,}0 \times 10^{-3} \times 96\,500 = 965\ \text{C}$$

$n(\mathrm{e}^-) = 2\,x_{max}$ et $Q_{max} = 9{,}7 \times 10^{2}\ \text{C}$

PIÈGE
Oublier le facteur 2. Le nombre d'électrons échangés se lit dans les demi-équations, pas dans l'équation globale où ils n'apparaissent plus.

COMPRENDRE
Cette charge maximale est la capacité de la pile. L'énoncé écrit « $F = 96\,500$ C » pour la charge d'une mole d'électrons : dans les calculs, la constante de Faraday s'utilise en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2 \times 5.0 \times 10^{-3} \times 96\,500$

≈ 965

3.1 (Question 3.1.1 du sujet.) Une pile identique fonctionne pendant une heure à intensité constante ; la masse de l'électrode de nickel augmente de $\Delta m = 100$ mg. Calculer la quantité de matière d'ions Ni^{2+} disparus $n_{disp}(Ni^{2+})$ pendant cette durée.

Données utiles $\Delta m = 100\ \text{mg} = 0{,}100\ \text{g}$; $M(\text{Ni}) = 58{,}7\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le gain de masse de l'électrode est la masse de nickel métallique déposé. D'après la demi-équation $Ni^{2+} + 2\,e^- = Ni$, un ion Ni^{2+} disparaît pour chaque atome de nickel formé :

$$n_{disp}(Ni^{2+}) = n_{\text{formé}}(\text{Ni}) = \frac{\Delta m}{M(\text{Ni})} = \frac{0{,}100}{58{,}7}$$

$$\boxed{n_{disp}(Ni^{2+}) = 1{,}70 \times 10^{-3}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Utiliser la masse molaire du zinc : c'est l'électrode de nickel qui grossit. Convertir aussi les milligrammes en grammes.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.100}{58.7}$

≈ 0.001703578

3.1.2 Déterminer la quantité d'électricité correspondante, notée Q. En déduire la valeur de l'intensité du courant.

Données utiles $n_{disp}(Ni^{2+})$ (3.1.1) ; $F = 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta t = 1\ \text{h} = 3600\ \text{s}$

Ici l'avancement vaut $x = n_{disp}(Ni^{2+})$, et comme en 2.5 la quantité d'électrons échangés est $n(e^-) = 2\,x$:

$$Q = 2\,n_{disp}(Ni^{2+})\,F = 2 \times \frac{0{,}100}{58{,}7} \times 96\,500 = 329\ \text{C}$$

L'intensité étant constante, $Q = I\,\Delta t$:

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{329}{3600} = 9{,}13 \times 10^{-2}\ \text{A}$$

$$\boxed{Q = 329\ \text{C} \text{ et } I = 9{,}13 \times 10^{-2}\ \text{A} = 91{,}3\ \text{mA}}$$

PIÈGE
Laisser la durée en heures. Dans $Q = I\,\Delta t$, le coulomb est un ampère-seconde : $\Delta t = 3600$ s.

MÉTHODE
Garder la valeur non arrondie de n_{disp} dans la calculatrice. Avec la valeur arrondie $1{,}70 \times 10^{-3}$ mol, on obtiendrait 328 C : l'écart vient seulement de l'arrondi intermédiaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2 \times 0.100}{58.7} \times 96\,500$

≈ 328.7905

$\frac{\frac{2 \times 0.100}{58.7} \times 96\,500}{3600}$

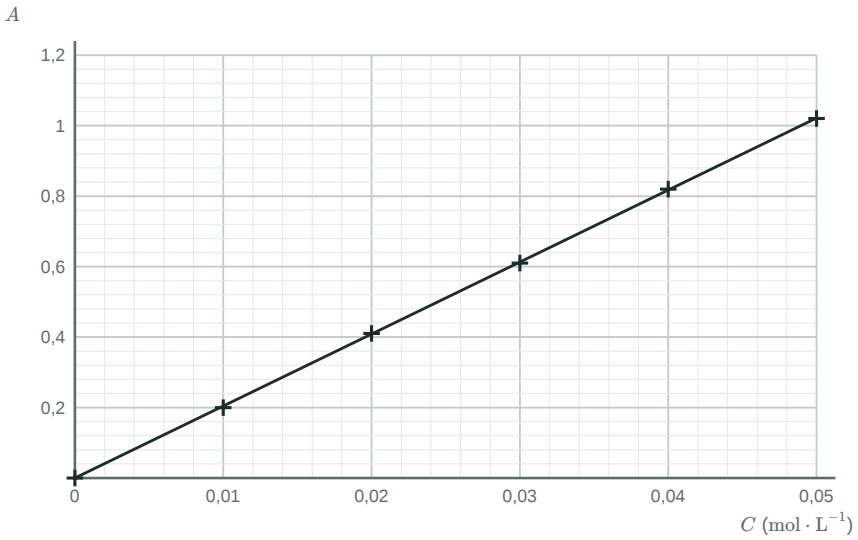
≈ 0.09133068

3.2 À partir du tableau des absorbances de solutions de sulfate de nickel mesurées à 390 nm, tracer la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration C sur la figure 2.

On place les six points du tableau sur la figure 2. Ils sont alignés avec l'origine : on trace à la règle la droite passant par l'origine et au plus près de tous les points.

Elle passe par le point $(0{,}050\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ ;\ 1{,}02)$: son coefficient directeur vaut $\dfrac{1{,}02}{0{,}050} \approx 20\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Droite passant par l'origine : A est proportionnelle à C (loi de Beer-Lambert), $A \approx 20\,C$.

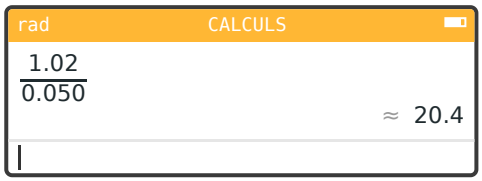


3.2 · Figure 2 de l'annexe : absorbance en fonction de la concentration

PIÈGE

Relier les points un à un par des segments. Une courbe d'étalonnage est une droite moyenne, tracée à la règle, qui lisse les petites erreurs de mesure.

À LA CALCULATRICE



3.3 L'absorbance de la solution où plonge l'électrode de nickel vaut $A = 0{,}67$. En déduire graphiquement la concentration des ions Ni^{2+} restant en solution. Quelle est la quantité d'ions Ni^{2+} disparus ? Ce résultat est-il conforme au calcul du 3.1.1 ?

Données utiles $C = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 0{,}100$ L ; $n_{disp}(Ni^{2+}) = 1{,}70 \times 10^{-3}$ mol (3.1.1)

Sur la droite d'étalonnage, le point d'ordonnée $A = 0{,}67$ a pour abscisse :

$$C' = [Ni^{2+}]_{\text{restant}} \approx 0{,}033\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Quantité d'ions disparus, différence entre la quantité initiale et la quantité restante :

$$n_{disp}(Ni^{2+}) = C\,V - C'\,V = (C - C')\,V$$

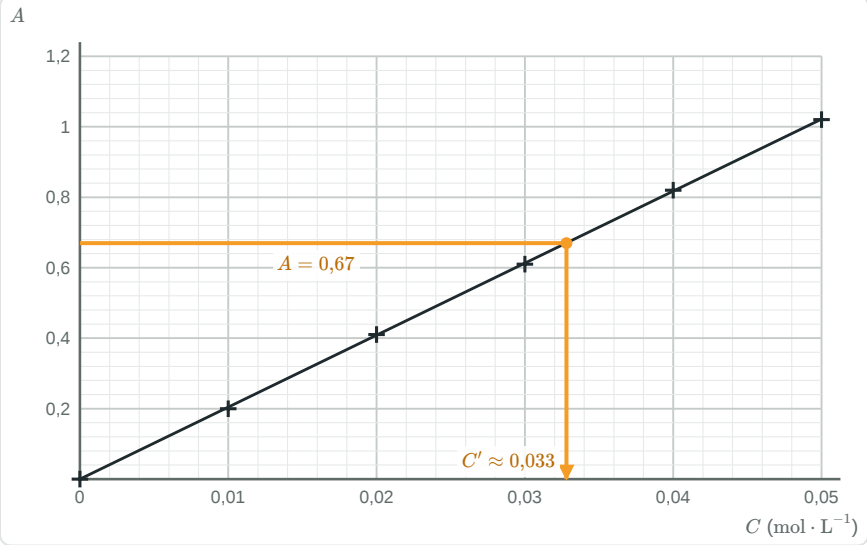
$$n_{disp}(Ni^{2+}) = (0{,}050 - 0{,}033) \times 0{,}100 = 1{,}7 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Cette valeur est égale, à la précision de la lecture graphique, à celle obtenue à partir du gain de masse de l'électrode.

$[Ni^{2+}]_{\text{restant}} \approx 0{,}033\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $n_{disp}(Ni^{2+}) = 1{,}7 \times 10^{-3}$ mol, conforme au 3.1.1 ($1{,}70 \times 10^{-3}$ mol).

COMPRENDRE

Deux mesures indépendantes, une pesée et un dosage par étalonnage, donnent le même résultat. La lecture graphique ne fournit que deux chiffres significatifs, d'où $1{,}7 \times 10^{-3}$ mol.



3.3 · Lecture graphique pour $A = 0{,}67$

À LA CALCULATRICE

