

| | | | |
|----|--------|------------------|-----------------|
| TS | Chimie | Pile nickel-zinc | Exercice résolu |
|----|--------|------------------|-----------------|

Énoncé

On réalise une pile formée à partir des couples : $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}/\text{Ni}_{(s)}$ et $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)}$. Chaque solution a pour volume $V = 100 \text{ mL}$ et la concentration molaire initiale des ions positifs y est égale à $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour la réaction suivante : $\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} = \text{Ni}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, la constante d'équilibre vaut $K = 1,0 \times 10^{18}$.

Données :

- $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

A. Première partie : réalisation de la pile

1. L'électrode positive de cette pile est l'électrode de nickel. Légènder le schéma en annexe 1.
2. a) Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.
b) Écrire l'équation de la réaction globale qui intervient quand la pile débite.
c) Calculer la valeur du quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$.
d) Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

B. Deuxième partie : étude de la pile

1. On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique. Compléter le schéma en annexe 1 et y préciser le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.
2. a) Comment varie la concentration des ions positifs dans chacun des béchers ?
b) En déduire l'évolution du quotient réactionnel Q_r .
3. La masse des électrodes ne limite pas la réaction .
a) Pour quelle raison la pile s'arrêtera-t-elle s'arrêtera-t-elle de débiter ?
b) Quelle sera alors la valeur de Q_r ?
4. La réaction est considérée comme totale.
a) Calculer l'avancement maximal x_{max} de la réaction.
b) Quelle relation existe-t-il entre x_{max} et la quantité de matière d'électrons $n(e^-)_{\text{max}}$ qui ont alors circulé ?
c) En déduire la quantité totale d'électricité Q_{max} susceptible d'être fournie par cette pile.

C. Troisième partie : décharge partielle de la pile

On prend une deuxième pile identique et on la laisse fonctionner pendant une durée $\Delta t = 1,0 \text{ h}$. On supposera que l'intensité reste constante. On constate une augmentation de masse de l'électrode de nickel : $\Delta m = 100 \text{ mg}$.

1. a) Calculer la quantité de matière n d'ions Ni^{2+} disparus pendant la durée Δt .
b) Déterminer la quantité d'électricité Q correspondante.
c) En déduire la valeur de l'intensité I du courant.

2. On donne, en annexe 2, la courbe représentative de la fonction $c \rightarrow A(c)$ avec :

- A : valeurs de l'absorbance, mesurée à la longueur d'onde de 390 nm, de solutions de sulfate de nickel (II).

- c : concentrations de ces solutions.

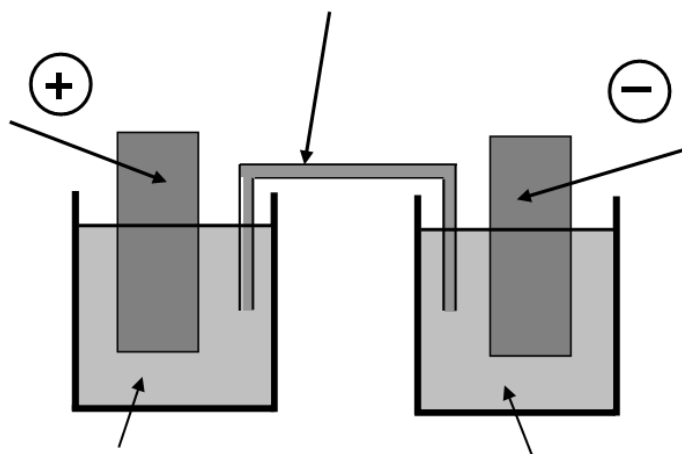
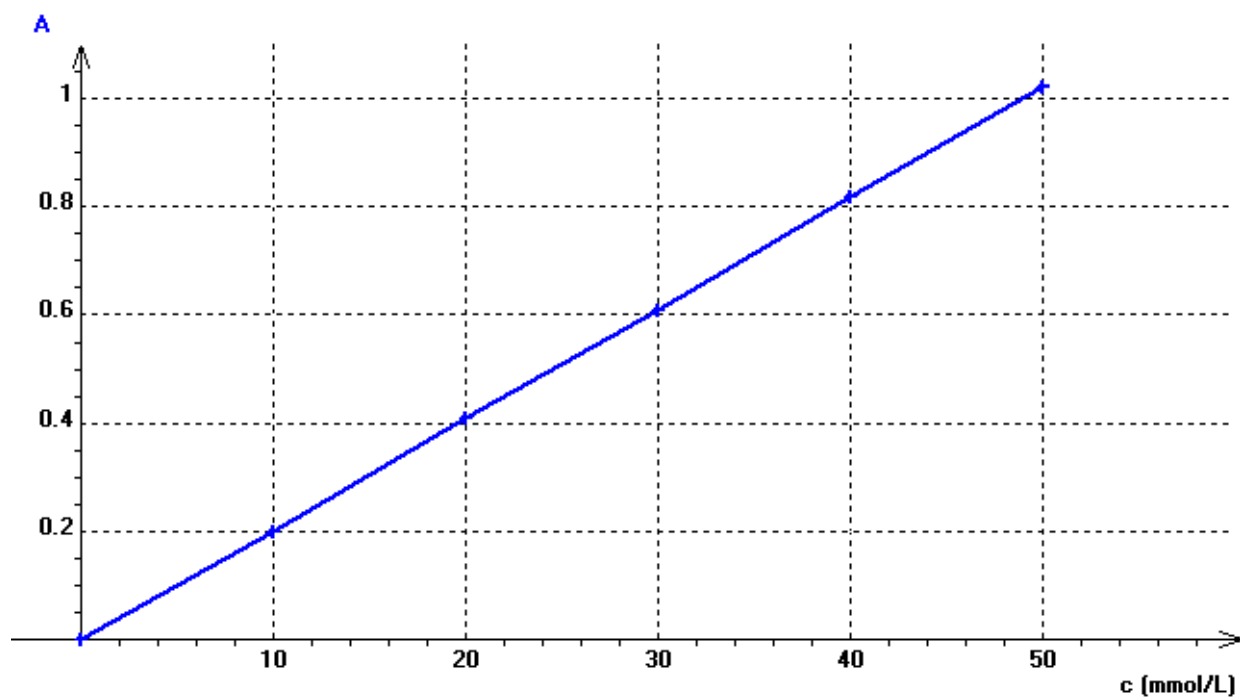
On mesure l'absorbance de la solution dans laquelle plonge l'électrode de nickel et on trouve : $A = 0,67$.

a) Déterminer graphiquement la concentration $[\text{Ni}^{2+}]$ des ions restant en solution.

b) Calculer la quantité de matière n d'ions Ni^{2+} ayant disparu pendant la durée Δt ?

c) Ce résultat est-il conforme avec le résultat de la question C.1.a ?

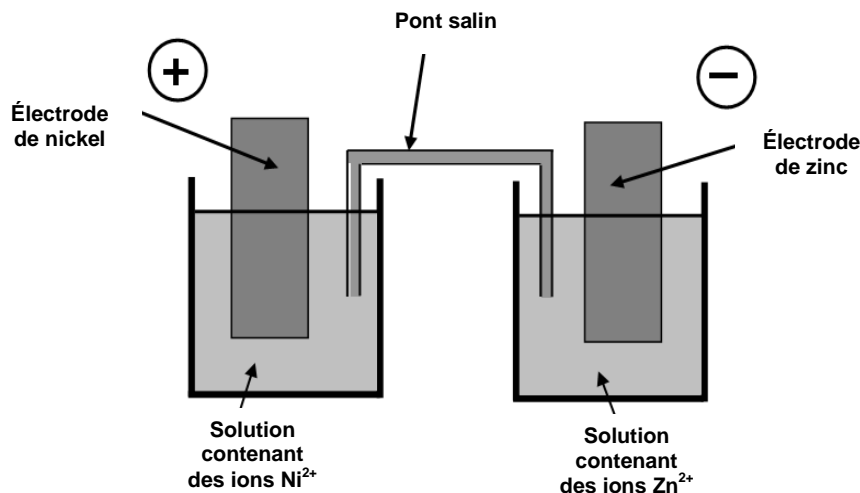
Annexe

Annexe 1Annexe 2

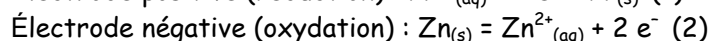
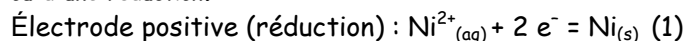
Corrigé

A. Première partie : réalisation de la pile

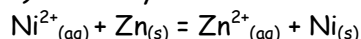
1. L'électrode positive de cette pile est l'électrode de nickel. Légendez le schéma en annexe 1.



2. a) Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.



b) Écrire l'équation de la réaction globale qui intervient quand la pile débite.



c) Calculer la valeur du quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$.

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\downarrow}}{[\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\downarrow}} = \frac{c_0 \cdot V}{c_0 \cdot V} = 1,0$$

d) Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

$Q_{r,i} \ll K$: la réaction a lieu en sens direct, ce qui est conforme avec la polarité proposée.

B. Deuxième partie : étude de la pile

1. Compléter le schéma en annexe 1 et y préciser le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.

On ajoute un conducteur ohmique entre les deux électrodes. Le courant se déplace de la borne positive vers la borne négative et les électrons en sens inverse.

2. a) Comment varie la concentration des ions positifs dans chacun des béchers ?

Les ions Ni^{2+} (leur concentration diminue) alors que des ions Zn^{2+} se forment (leur concentration augmente).

b) En déduire l'évolution du quotient réactionnel Q_r .

$$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}]}$$

: le quotient de réaction augmente.

3. La masse des électrodes ne limite pas la réaction .

a) Pour quelle raison la pile s'arrêtera-t-elle s'arrêtera-t-elle de débiter ?

La pile s'arrêtera de débiter lorsque l'état d'équilibre du système sera atteint.

b) Quelle sera alors la valeur de Q_r ?

On aura alors : $Q_r = Q_{r,\text{éq}} = K = 1,0 \times 10^{18}$

4. La réaction est considérée comme totale.

a) Calculer l'avancement maximal x_{\max} de la réaction.

L'ion Ni^{2+} est le réactif limitant (le zinc n'est pas limitant).

$$x_{\max} = n_0 \text{ (quantité initiale d'ions } \text{Ni}^{2+}) \Rightarrow x_{\max} = c_0 \cdot V$$

$$\text{Soit : } x_{\max} = 5,0 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

b) Quelle relation existe-t-il entre x_{\max} et la quantité de matière d'électrons $n(e^-)_{\max}$ qui ont alors circulé ?

$$\text{D'après la demi-équation (1) : } n(e^-)_{\max} = 2 \cdot n_0 \Rightarrow x_{\max} = \frac{n(e^-)_{\max}}{2}$$

c) En déduire la quantité totale d'électricité Q_{\max} susceptible d'être fournie par cette pile.

$$Q_{\max} = n(e^-)_{\max} \cdot F \Rightarrow Q_{\max} = 2 \cdot x_{\max} \cdot F \Rightarrow Q_{\max} = 2 \times 5,0 \times 10^{-3} \times 9,65 \times 10^4 = 9,7 \times 10^2 \text{ C}$$

C. Troisième partie : décharge partielle de la pile

1. a) Calculer la quantité de matière n d'ions Ni^{2+} disparus pendant la durée Δt .

$$n = \frac{\Delta m}{M(\text{Ni})} \text{ soit : } n = \frac{100 \times 10^{-3}}{58,7} = 1,70 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

b) Déterminer la quantité d'électricité Q correspondante.

$n = x$ (avancement de la réaction après la durée Δt)

$$\text{Or : } Q = n(e^-) \cdot F \text{ et } n(e^-) = 2 \cdot x \Rightarrow Q = 2 \cdot n \cdot F$$

$$\text{Soit : } Q = 2 \times 1,70 \times 10^{-3} \times 9,65 \times 10^4 = 3,28 \times 10^2 \text{ C}$$

c) En déduire la valeur de l'intensité I du courant.

$$Q = I \cdot \Delta t \Rightarrow I = \frac{Q}{\Delta t} \text{ soit : } I = \frac{3,28 \times 10^2}{(1,0 \times 60 \times 60)} = 9,1 \times 10^{-2} \text{ A}$$

2. a) Déterminer graphiquement la concentration $[\text{Ni}^{2+}]$ des ions restant en solution.

Le point d'ordonnée $A = 0,67$ a pour abscisse : $[\text{Ni}^{2+}] = 33 \text{ mmol}$ ou $3,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$

b) Calculer la quantité de matière n' d'ions Ni^{2+} ayant disparu pendant la durée Δt ?

$$n' = n_0 - [\text{Ni}^{2+}] \cdot V \text{ soit : } n' = 5,0 \times 10^{-3} - 3,3 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

c) Ce résultat est-il conforme avec le résultat de la question C.1.a ?

$n' = n$: les résultats sont cohérents.