BURHAN

Transformations spontanées dans les piles et récupération d'énergie : exercices, entraînement

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/piles-et-recuperation-d-energie/exercices/entrainement

Chapitre	Palier	Exercices
Transformations spontanées dans les piles et récupération d'énergie	Entraînement	7

Exercice 1

Pile fer-cuivre : critère, polarité et porteurs

On associe une demi-pile fer et une demi-pile cuivre, reliées par un pont salin au nitrate de potassium ; un conducteur ohmique relie les deux lames. Les données sont rassemblées dans le tableau.

Grandeur	Valeur
concentration initiale en ions $\mathrm{Fe^{2+}}$	$5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
concentration initiale en ions $\mathrm{Cu^{2+}}$	$0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
constante d'équilibre à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$	$K = 2 \times 10^{26}$

La constante K est associée à la réaction d'équation :

$$\mathrm{Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

1.

Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ et prévoir le sens d'évolution spontanée du système.

INDICE

Les métaux solides ne figurent pas dans le quotient de réaction ; le critère compare deux grandeurs sans unité.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{[\mathrm{Fe^{2+}}]_0}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_0} \\ &= \frac{5{,}0 \times 10^{-2}}{0{,}10} \\ &= 0{,}50 \end{aligned}$$

Comme $Q_{r,i} < K$, le critère d'évolution spontanée prévoit une évolution dans le sens direct de l'équation.

2.

Quelle lame est l'anode ? Préciser les pôles de la pile.

INDICE

Chercher le métal qui est oxydé lorsque la réaction avance dans le sens prévu.

CORRIGÉ

L'évolution dans le sens direct correspond à l'oxydation du fer en ions $\mathrm{Fe^{2+}}$: la lame de fer est l'anode et le pôle négatif. Les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ sont réduits sur la lame de cuivre, qui est la cathode et le pôle positif.

La pile a donc son anode, pôle négatif, en fer, et sa cathode, pôle positif, en cuivre.

3.

Schématiser la pile en indiquant les pôles, le trajet des électrons et celui du courant dans les fils, ainsi que la migration des ions du pont salin.

INDICE

Partir de l'électrode qui libère les électrons ; dans le pont salin, chaque bécher doit rester électriquement neutre.

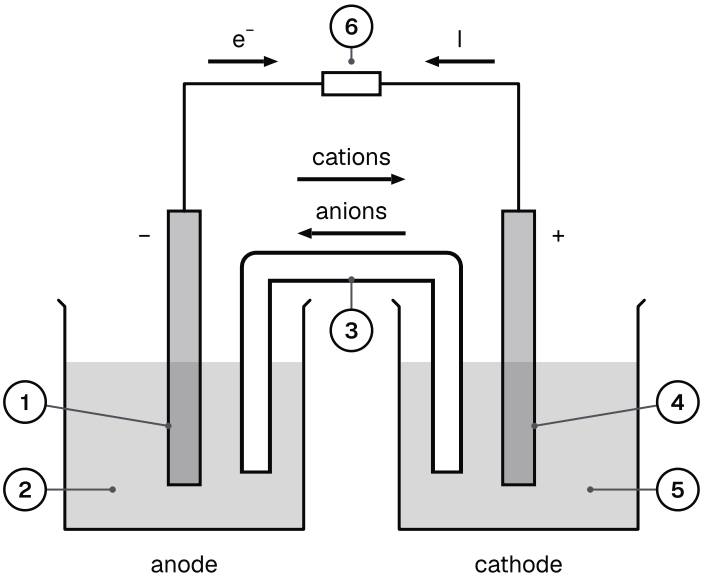
CORRIGÉ

Le schéma montre les deux béchers, le pont salin et le conducteur ohmique ; la lame de fer porte le pôle $\ominus$ et la lame de cuivre le pôle $\oplus$.

Les électrons quittent la lame de fer, où ils sont libérés, et rejoignent la lame de cuivre par le conducteur ohmique. Le courant traverse ce conducteur dans l'autre sens, du cuivre vers le fer.

Dans le pont salin, les ions $\mathrm{K^+}$ se déplacent vers le bécher de cuivre, où des cations disparaissent ; les ions $\mathrm{NO_3^-}$ vers le bécher de fer, où des cations apparaissent.

Le schéma attendu, ci-dessous, légende les deux demi-piles et le pont salin : électrons du fer vers le cuivre, courant du cuivre vers le fer, cations du pont vers la cathode.



Pile fer-cuivre qui débite dans un conducteur ohmique : pôles, électrodes, électrons, courant et ions du pont salin.

1 : lame de fer Fe

2 : solution d'ions fer (II) $\mathrm{Fe^{2+}}$

3 : pont salin au nitrate de potassium

4 : lame de cuivre Cu

5 : solution d'ions cuivre (II) $\mathrm{Cu^{2+}}$

6 : conducteur ohmique

4.

Écrire la demi-équation de chaque électrode, puis l'équation bilan du fonctionnement.

INDICE

À chaque électrode, une demi-équation avec la double flèche ; le bilan, sans électron, suit le sens prévu à la première question.

CORRIGÉ

À l'anode :

$$\mathrm{Fe_{(s)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-}$$

À la cathode :

$$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}}$$

Les électrons sont en même nombre ; la somme donne le bilan :

$$\mathrm{Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

Le bilan, écrit avec une seule flèche dans le sens direct, échange deux électrons.

5.

Écrire le schéma conventionnel de la pile.

INDICE

La demi-pile du pôle négatif s'écrit à gauche.

CORRIGÉ

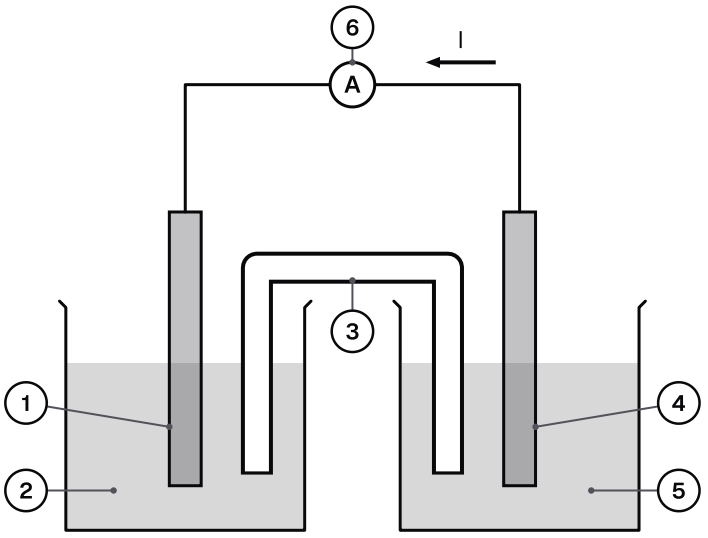
$$\mathrm{\ominus\, Fe \,|\, Fe^{2+} \,\|\, Cu^{2+} \,|\, Cu \,\oplus}$$

La demi-pile fer, anode et pôle négatif, est écrite à gauche, la demi-pile cuivre à droite.

Exercice 2

Fonctionnement d'une pile plomb-cuivre d'après le courant

Une pile comprend une demi-pile plomb, couple $\mathrm{Pb^{2+}/Pb}$, une demi-pile cuivre, couple $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$, avec des solutions de nitrates, et un pont salin rempli d'un gel de nitrate de potassium. Un ampèremètre est branché entre les deux lames. Le document indique le sens du courant qu'il mesure dans le circuit extérieur.



Pile plomb-cuivre fermée sur un ampèremètre : sens du courant dans le circuit extérieur.

1 : lame de plomb Pb

2 : solution de nitrate de plomb (II)

3 : pont salin

4 : lame de cuivre Cu

5 : solution de nitrate de cuivre (II)

6 : ampèremètre

1.

D'après le document, donner le sens des électrons dans le circuit extérieur. En déduire l'anode, la cathode et les pôles de la pile.

INDICE

Dans les fils, électrons et courant vont en sens contraires ; les électrons partent de l'électrode où ils sont libérés.

CORRIGÉ

Le document montre un courant qui va, dans le circuit extérieur, de la lame de cuivre vers la lame de plomb. Les électrons circulent en sens inverse : ils partent de la lame de plomb et arrivent sur la lame de cuivre.

Les électrons sont libérés par une oxydation : la lame de plomb est l'anode, pôle négatif. La lame de cuivre, qui reçoit les électrons, est la cathode, pôle positif.

Le courant sort donc de la pile par la lame de cuivre, pôle positif, et l'anode est la lame de plomb.

2.

Écrire les réactions qui ont lieu sur chaque lame, puis l'équation bilan.

INDICE

Le plomb oxydé passe en solution, les ions cuivre (II) réduits se déposent ; égaliser les électrons avant d'additionner.

CORRIGÉ

Sur la lame de plomb, oxydation :

$$\mathrm{Pb_{(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-}$$

Sur la lame de cuivre, réduction :

$$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}}$$

$$\mathrm{Pb_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

Le bilan échange deux électrons et s'écrit avec une seule flèche, dans le sens du fonctionnement observé.

3.

Décrire le mouvement des ions dans le pont salin, et dire pourquoi il est nécessaire.

INDICE

Regarder dans quel bécher des cations apparaissent et dans lequel ils disparaissent.

CORRIGÉ

Dans le bécher de plomb, des ions $\mathrm{Pb^{2+}}$ apparaissent : les anions $\mathrm{NO_3^-}$ du pont y migrent. Dans le bécher de cuivre, des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ disparaissent : les cations $\mathrm{K^+}$ du pont y migrent.

Sans ce mouvement, la solution de plomb deviendrait positive et celle de cuivre négative, et le courant cesserait aussitôt.

Les ions du pont salin migrent ainsi en sens opposés et conservent la neutralité électrique des deux solutions.

4.

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, la réaction d'équation

$$\mathrm{Pb_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

a pour constante d'équilibre $K = 8 \times 10^{15}$. Les concentrations initiales étaient $[\mathrm{Pb^{2+}}]_0 = 0{,}20\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Cu^{2+}}]_0 = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Vérifier que le sens du courant observé est celui que prévoit le critère d'évolution spontanée.

INDICE

Calculer le quotient de réaction initial sans les solides et le comparer à la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{[\mathrm{Pb^{2+}}]_0}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_0} \\ &= \frac{0{,}20}{2{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 10 \end{aligned}$$

On a $Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct, celui de l'oxydation du plomb. La lame de plomb est bien l'anode.

Le critère d'évolution spontanée prévoit donc exactement le fonctionnement déduit du sens du courant.

Exercice 3

Quotient de réaction d'une pile cobalt-nickel qui s'use

Une pile cobalt-nickel est réalisée avec deux solutions de même volume $V = 100\,\mathrm{mL}$. Une lame de cobalt plonge dans une solution de chlorure de cobalt (II). Une lame de nickel plonge dans une solution de chlorure de nickel (II). À $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, la réaction d'équation

$$\mathrm{Co_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Co^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)}}$$

a pour constante d'équilibre $K = 10$. La pile débite dans un conducteur ohmique et l'on dose les cations dans quatre états successifs ; les lames restent en excès.

État	$[\mathrm{Ni^{2+}}]$ en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$	$[\mathrm{Co^{2+}}]$ en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
initial	$0{,}100$	$0{,}010$
1	$0{,}060$	$0{,}050$
2	$0{,}030$	$0{,}080$
3	$0{,}010$	$0{,}100$

1.

Calculer $Q_{r,i}$ et en déduire l'anode de la pile.

INDICE

Comparer le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre, puis chercher le métal qui est oxydé.

CORRIGÉ

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Co^{2+}}]_0}{[\mathrm{Ni^{2+}}]_0} = \frac{0{,}010}{0{,}100} = 0{,}10$$

Comme $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct : le cobalt est oxydé en ions $\mathrm{Co^{2+}}$.

La lame de cobalt est donc l'anode, pôle négatif de la pile.

2.

Calculer le quotient de réaction dans les états 1, 2 et 3. Comment évolue-t-il pendant le fonctionnement ?

INDICE

Garder la même expression du quotient de réaction et l'appliquer à chaque ligne du tableau.

CORRIGÉ

$$Q_{r,1} = \frac{0{,}050}{0{,}060} = 0{,}83$$

$$Q_{r,2} = \frac{0{,}080}{0{,}030} = 2{,}7$$

$$Q_{r,3} = \frac{0{,}100}{0{,}010} = 10$$

Le quotient de réaction croît pendant le fonctionnement, de $0{,}10$ à 10 : il se rapproche de la constante d'équilibre.

3.

Montrer que la pile est usée dans l'état 3. Contient-elle encore des ions nickel (II) ?

INDICE

Comparer le dernier quotient de réaction à la constante d'équilibre et relire la dernière ligne du tableau.

CORRIGÉ

Dans l'état 3, $Q_{r,3} = K$: le système est à l'équilibre, il n'évolue plus et la pile ne débite plus de courant. Elle est usée.

Pourtant, il reste $[\mathrm{Ni^{2+}}] = 0{,}010\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, soit $1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ d'ions nickel (II) dans $100\,\mathrm{mL}$, et la lame de cobalt n'est pas épuisée.

Avec une constante d'équilibre aussi modeste, la pile est usée alors qu'elle contient encore les deux réactifs.

4.

Dresser le tableau d'avancement en quantités de matière et calculer l'avancement $x_{\text{éq}}$ à l'équilibre. Vérifier l'accord avec l'état 3.

INDICE

Les deux solutions ont le même volume : il se simplifie dans le quotient de réaction écrit avec les quantités de matière.

CORRIGÉ

Quantités initiales.

$$n(\mathrm{Ni^{2+}})_0 = 0{,}100 \times 0{,}100 = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{Co^{2+}})_0 = 0{,}010 \times 0{,}100 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

État	Co	$\mathrm{Ni^{2+}}$	$\mathrm{Co^{2+}}$	Ni
initial	excès	$1{,}00 \times 10^{-2}$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	excès
équilibre	excès	$1{,}00 \times 10^{-2} - x_{\text{éq}}$	$1{,}0 \times 10^{-3} + x_{\text{éq}}$	excès

Équilibre. Le volume se simplifie :

$$\frac{1{,}0 \times 10^{-3} + x_{\text{éq}}}{1{,}00 \times 10^{-2} - x_{\text{éq}}} = 10$$

$$11\,x_{\text{éq}} = 0{,}100 - 1{,}0 \times 10^{-3} = 9{,}9 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

$$x_{\text{éq}} = \frac{9{,}9 \times 10^{-2}}{11} = 9{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

Conclusion. L'avancement à l'équilibre vaut $9{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$: il reste $1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ d'ions nickel (II), soit $0{,}010\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, comme dans l'état 3.

Exercice 4

Bilan de matière d'une pile zinc-argent qui débite

Une lame de zinc trempe dans une solution contenant des ions $\mathrm{Zn^{2+}}$, une lame d'argent dans une solution contenant des ions $\mathrm{Ag^{+}}$; chaque solution a un volume $V = 80{,}0\,\mathrm{mL}$. La lame de zinc, en excès, est le pôle négatif. La pile débite un courant d'intensité constante pendant une durée mesurée.

Donnée	Valeur
$[\mathrm{Zn^{2+}}]_0$	$0{,}100\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
$[\mathrm{Ag^{+}}]_0$	$0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
intensité	$I = 70{,}0\,\mathrm{mA}$
durée	$\Delta t = 2{,}00\,\mathrm{h}$
masses molaires	$M(\mathrm{Zn}) = 65{,}4\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Ag}) = 107{,}9\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$
faraday	$\mathcal{F} = 9{,}65\times10^{4}\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$

L'équation bilan du fonctionnement est :

$$\mathrm{Zn_{(s)} + 2\,Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}}$$

1.

Calculer la quantité d'électricité Q débitée et la quantité d'électrons échangés $n(\mathrm{e^{-}})$.

INDICE

Convertir la durée en secondes et l'intensité en ampères ; le faraday relie une charge à une quantité d'électrons.

CORRIGÉ

L'intensité vaut $I = 7{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{A}$ et la durée :

$$\begin{aligned}\Delta t &= 2{,}00\times 3\,600\,\mathrm{s}\\ &= 7\,200\,\mathrm{s}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q &= I\cdot\Delta t\\ &= 7{,}00\times10^{-2}\times 7\,200\\ &= 504\,\mathrm{C}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n(\mathrm{e^{-}}) &= \frac{Q}{\mathcal{F}}\\ &= \frac{504}{9{,}65\times10^{4}}\\ &= 5{,}22\times10^{-3}\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

La pile a débité $504\,\mathrm{C}$, soit $5{,}22\times10^{-3}\,\mathrm{mol}$ d'électrons échangés.

2.

Dresser le tableau d'avancement, avec les électrons échangés, et en déduire l'avancement x atteint.

INDICE

Calculer les quantités initiales d'ions avec le volume ; lire dans le bilan le nombre d'électrons échangés par réaction.

CORRIGÉ

Quantités initiales.

$$\begin{aligned} n(\mathrm{Zn^{2+}})_0 &= 0{,}100 \times 0{,}0800 \\ &= 8{,}00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\mathrm{Ag^{+}})_0 &= 0{,}200 \times 0{,}0800 \\ &= 1{,}60 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement. Le zinc est en excès et n_1 désigne la quantité initiale d'argent.

État	Zn	$\mathrm{Ag^{+}}$	$\mathrm{Zn^{2+}}$	Ag	$n(\mathrm{e^-})$
initial	excès	$1{,}60 \times 10^{-2}$	$8{,}00 \times 10^{-3}$	n_1	0
en cours	excès	$1{,}60 \times 10^{-2} - 2x$	$8{,}00 \times 10^{-3} + x$	$n_1 + 2x$	$2\,x$

Avancement. Ici $z = 2$:

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{504}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 2{,}61 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Conclusion. L'avancement atteint vaut $2{,}61 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$, moitié de la quantité d'électrons échangés.

3.

Calculer la masse de zinc consommée et la masse d'argent déposée.

INDICE

Le tableau donne les quantités de zinc et d'argent transformées en fonction de l'avancement ; conserver la charge non arrondie.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} m(\mathrm{Zn}) &= \frac{Q \cdot M(\mathrm{Zn})}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{504 \times 65{,}4}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}171\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(\mathrm{Ag}) &= \frac{Q \cdot M(\mathrm{Ag})}{\mathcal{F}} \\ &= \frac{504 \times 107{,}9}{9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}564\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

La pile a consommé $0{,}171\ \mathrm{g}$ de zinc et déposé $0{,}564\ \mathrm{g}$ d'argent.

4.

Calculer les concentrations en ions argent et en ions zinc au bout de ces deux heures.

INDICE

Lire dans le tableau les quantités d'ions restantes, puis diviser par le volume de chaque solution.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} [\mathrm{Ag^{+}}] &= \frac{1{,}60 \times 10^{-2} - 2x}{V} \\ &= \frac{1{,}60 \times 10^{-2} - 5{,}22 \times 10^{-3}}{0{,}0800} \\ &= 0{,}135\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\mathrm{Zn^{2+}}] &= \frac{8{,}00 \times 10^{-3} + x}{V} \\ &= \frac{8{,}00 \times 10^{-3} + 2{,}61 \times 10^{-3}}{0{,}0800} \\ &= 0{,}133\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

Au bout de deux heures, la solution d'argent contient $0{,}135\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ d'ions argent et celle de zinc $0{,}133\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ d'ions zinc.

Exercice 5

Réaliser une pile nickel-cuivre et mesurer sa f.é.m.

Au laboratoire, on dispose du matériel et des solutions du tableau. On veut réaliser une pile nickel-cuivre, mesurer sa force électromotrice, puis la faire débiter.

Matériel	Solutions
deux béchers, une éprouvette graduée	sulfate de nickel (II) à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
une lame de nickel, une lame de cuivre, du papier abrasif	sulfate de cuivre (II) à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
un pont salin au nitrate de potassium	eau distillée
un voltmètre, un ampèremètre, un conducteur ohmique, des fils	bidon de récupération

À $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, la réaction d'équation

$$\mathrm{Ni_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Ni^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

a pour constante d'équilibre $K = 9 \times 10^{19}$.

1.

Proposer un protocole pour réaliser la pile, en précisant les précautions de sécurité.

INDICE

Chaque lame plonge dans la solution de ses propres cations ; penser à la sécurité.

CORRIGÉ

1. Revêtir blouse, gants et lunettes : les sels de nickel et de cuivre sont nocifs, et ceux de nickel peuvent provoquer des allergies.
2. Décaper les deux lames au papier abrasif, puis les rincer à l'eau distillée.
3. Verser à l'éprouvette environ cinquante millilitres de chaque solution dans un bécher.
4. Plonger la lame de nickel dans la solution de sulfate de nickel (II) et la lame de cuivre dans la solution de sulfate de cuivre (II).
5. Relier les deux solutions par le pont salin, une extrémité dans chaque bécher.
6. En fin de séance, verser les solutions dans le bidon de récupération, jamais dans l'évier.

Ce protocole donne deux demi-piles reliées par le pont salin, prêtes à être branchées sur un appareil de mesure.

2.

Prévoir, à l'aide du critère d'évolution spontanée, le pôle positif de la pile.

INDICE

Calculer le quotient de réaction initial avec les concentrations du tableau et le comparer à la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{[\mathrm{Ni^{2+}}]_0}{[\mathrm{Cu^{2+}}]_0} \\ &= \frac{0{,}10}{0{,}10} \\ &= 1{,}0 \end{aligned}$$

On a $Q_{r,i} < K$: le système évoluera dans le sens direct, le nickel sera oxydé. La lame de nickel est l'anode, pôle négatif, et la lame de cuivre la cathode.

Le pôle positif de la pile est donc la lame de cuivre.

3.

Comment brancher le voltmètre pour lire directement une valeur positive ? Il affiche alors $0{,}59\,\mathrm{V}$: que vaut la force électromotrice E de la pile ?

INDICE

La force électromotrice se mesure lorsque la pile ne débite pas ; la valeur affichée est positive si la borne V touche le pôle positif.

CORRIGÉ

On branche le voltmètre seul entre les lames, sans autre dipôle : borne V sur la lame de cuivre, pôle positif, et borne COM sur la lame de nickel. Sa très grande résistance ne fait débiter qu'un courant négligeable : il mesure la tension à vide.

La valeur affichée est U_{PN} à vide, c'est-à-dire la force électromotrice : $E = 0{,}59\,\mathrm{V}$.

4.

On remplace le voltmètre par l'ampèremètre, en série avec le conducteur ohmique. Préciser son branchement pour qu'il indique une intensité positive, puis écrire l'équation bilan du fonctionnement.

INDICE

Un ampèremètre affiche une valeur positive quand le courant entre par sa borne A ; chercher par quelle lame le courant quitte la pile.

CORRIGÉ

Dans le circuit extérieur, le courant sort de la pile par le pôle positif, la lame de cuivre. La borne A de l'ampèremètre est donc reliée, par un fil, à la lame de cuivre ; sa borne COM est reliée au conducteur ohmique, lui-même relié à la lame de nickel.

Le nickel est oxydé et les ions cuivre (II) sont réduits :

$$\mathrm{Ni_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}}$$

L'ampèremètre, borne A du côté du cuivre, indique une intensité positive pendant que la pile fonctionne selon ce bilan.

Exercice 6

Capacité et durée de fonctionnement d'une pile fer-nickel

Une pile est formée d'une lame de fer, de masse $m_0 = 4{,}00\,\text{g}$, dans une solution d'ions Fe^{2+}. Sa seconde demi-pile est une lame de nickel dans une solution d'ions Ni^{2+} ; un pont salin relie les solutions.

Donnée	Valeur
volume de chaque solution	$120\,\text{mL}$
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	$1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$[\text{Ni}^{2+}]_0$	$0{,}200\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
intensité du courant débité	$25{,}0\,\text{mA}$
masse molaire du fer	$M(\text{Fe}) = 55{,}8\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
faraday	$\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\,\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

À $25\,^{\circ}\text{C}$, la réaction d'équation

$$\text{Fe}_{(s)} + \text{Ni}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Ni}_{(s)}$$

a pour constante d'équilibre $K = 3 \times 10^{6}$. Cette valeur est assez grande pour que la transformation s'arrête quand un réactif est épuisé.

1.

Montrer que la lame de fer est l'anode de cette pile.

INDICE

Le critère d'évolution spontanée compare le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_0}{[\text{Ni}^{2+}]_0} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2}}{0{,}200} = 5{,}0 \times 10^{-2}$$

On a $Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct, où le fer est oxydé.

La lame de fer, siège de l'oxydation, est bien l'anode de la pile.

2.

Dresser le tableau d'avancement. Quel est le réactif limitant ? Calculer l'avancement maximal $x_{\max}$.

INDICE

Calculer la quantité de fer avec sa masse molaire et celle des ions nickel (II) avec le volume ; chacun est consommé mole pour mole.

CORRIGÉ

Quantités initiales.

$$\begin{aligned} n(\mathrm{Fe})_0 &= \frac{4{,}00}{55{,}8} \\ &= 7{,}17 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\mathrm{Ni^{2+}})_0 &= 0{,}200 \times 0{,}120 \\ &= 2{,}40 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement. n_1 et n_2 sont les quantités initiales d'ions fer (II) et de nickel.

État	Fe	$\mathrm{Ni^{2+}}$	$\mathrm{Fe^{2+}}$	Ni	$n(\mathrm{e^-})$
initial	$7{,}17 \times 10^{-2}$	$2{,}40 \times 10^{-2}$	n_1	n_2	0
final	$7{,}17 \times 10^{-2} - x_{\max}$	$2{,}40 \times 10^{-2} - x_{\max}$	$n_1 + x_{\max}$	$n_2 + x_{\max}$	$2\,x_{\max}$

Réactif limitant. Les ions nickel (II) s'épuisent les premiers, car $2{,}40 \times 10^{-2} < 7{,}17 \times 10^{-2}$:

$$x_{\max} = 2{,}40 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

Conclusion. Le réactif limitant est l'ion nickel (II) et l'avancement maximal vaut $2{,}40 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

3.

Calculer la capacité $Q_{\max}$ de la pile.

INDICE

La capacité est la quantité d'électricité débitée jusqu'à l'avancement maximal ; z se lit dans le bilan.

CORRIGÉ

Chaque atome de fer cède deux électrons, $z = 2$:

$$\begin{aligned} Q_{\max} &= 2\,x_{\max} \cdot \mathcal{F} \\ &= 2 \times 2{,}40 \times 10^{-2} \\ &\quad \times 9{,}65 \times 10^{4} \\ &= 4{,}63 \times 10^{3}\,\mathrm{C} \end{aligned}$$

La pile peut débiter au plus $4{,}63 \times 10^{3}\,\mathrm{C}$.

4.

Calculer la durée maximale de fonctionnement $\Delta t_{\max}$ sous l'intensité du tableau, en secondes puis en heures.

INDICE

À intensité constante, la durée maximale dépend de la capacité et de l'intensité, exprimée en ampères.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} \Delta t_{\max} &= \frac{Q_{\max}}{I} \\ &= \frac{4{,}63 \times 10^{3}}{2{,}50 \times 10^{-2}} \\ &= 1{,}85 \times 10^{5}\ \text{s} \end{aligned}$$

En divisant par $3\,600$, on obtient $\Delta t_{\max} \approx 51{,}5\ \text{h}$.

La pile peut fonctionner au plus $1{,}85 \times 10^{5}\ \text{s}$, soit environ $51{,}5\ \text{h}$.

5.

Quelle masse de fer reste-t-il quand la pile est usée ?

INDICE

Lire dans le tableau la quantité de fer restante à l'état final et la convertir en masse.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} m(\text{Fe})_{f} &= m_{0} - x_{\max} \cdot M(\text{Fe}) \\ &= 4{,}00 - 2{,}40 \times 10^{-2} \times 55{,}8 \\ &= 2{,}66\ \text{g} \end{aligned}$$

Quand la pile est usée, il reste $2{,}66\ \text{g}$ de fer : la lame n'est pas entièrement consommée.

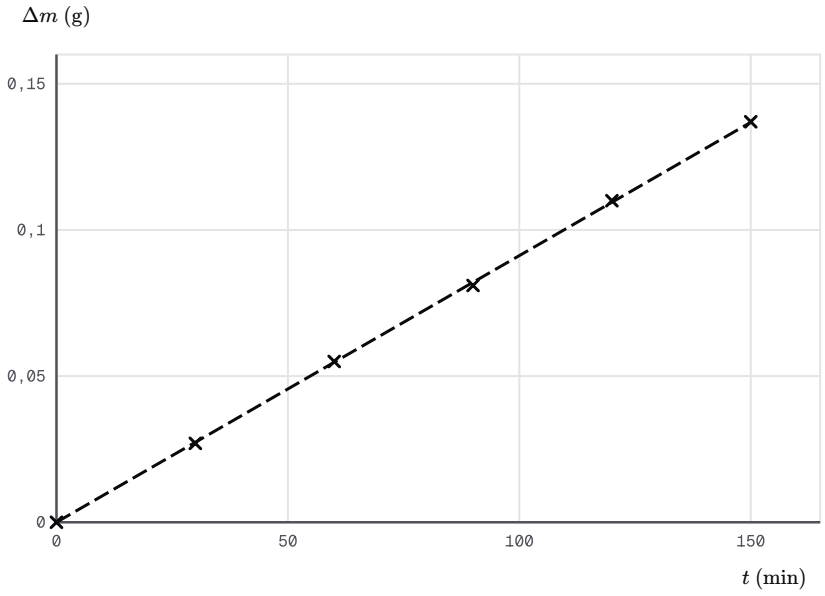
Exercice 7

Pesées de la lame de nickel d'une pile zinc-nickel

Une pile zinc-nickel débite dans un conducteur ohmique un courant d'intensité constante I, inconnue. Sa lame de zinc, en excès, est l'anode ; l'équation bilan du fonctionnement est :

$$\mathrm{Zn_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)}}$$

Toutes les trente minutes, on sort la lame de nickel, on la rince à l'eau distillée, on la sèche et on la pèse. Le document donne l'augmentation de masse Δm de la lame en fonction de la durée t de fonctionnement, avec la droite de modélisation. On donne $M(\mathrm{Ni}) = 58{,}7\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ et $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$.



Augmentation de masse de la lame de nickel en fonction de la durée de fonctionnement, mesures et droite de modélisation passant par l'origine.

Droite de modélisation calculée par moindres carrés sur 6 points : y = a x, avec a ≈ 0,000912.

1.

Justifier, à partir de l'équation bilan, que la masse de la lame de nickel augmente. Quelle réaction s'y produit ?

INDICE

Regarder ce que deviennent les ions nickel (II) dans le bilan et sur quelle lame ils se transforment.

CORRIGÉ

D'après le bilan, des ions Ni^{2+} sont transformés en nickel métallique, qui se dépose sur la lame de nickel :

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

Les ions nickel (II) captent des électrons sur cette lame : il s'y produit une réduction, la lame de nickel est la cathode et sa masse augmente.

2.

Les mesures sont modélisées par une droite passant par l'origine. Relever son coefficient directeur k, en $\mathrm{g\cdot min^{-1}}$, puis l'exprimer en $\mathrm{g\cdot s^{-1}}$.

INDICE

Le coefficient de la droite de modélisation est écrit dans la légende du document ; une minute compte soixante secondes.

CORRIGÉ

Le document donne un coefficient directeur $k \approx 9{,}12\times10^{-4}\,\mathrm{g\cdot min^{-1}}$. En secondes :

$$k \approx \frac{9{,}12\times10^{-4}}{60} = 1{,}52\times10^{-5}\,\mathrm{g\cdot s^{-1}}$$

La masse de nickel déposée augmente donc d'environ $1{,}52\times10^{-5}\,\mathrm{g}$ par seconde.

3.

À l'aide d'un tableau d'avancement, établir l'expression $\Delta m = \dfrac{M(\mathrm{Ni}) \cdot I}{2\,\mathcal{F}}\,t$.

INDICE

Relier d'abord la charge débitée à l'avancement par les électrons échangés, puis l'avancement à la masse de nickel formée.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement. n_1 à n_3 sont les quantités initiales ; le zinc est en excès.

État	Zn	$\mathrm{Ni^{2+}}$	$\mathrm{Zn^{2+}}$	Ni	$n(\mathrm{e^-})$
initial	excès	n_1	n_2	n_3	0
date t	excès	$n_1 - x$	$n_2 + x$	$n_3 + x$	$2\,x$

Charge et avancement. La charge débitée pendant t vaut :

$$\begin{aligned} I \cdot t &= n(\mathrm{e^-}) \cdot \mathcal{F} \\ &= 2\,x \cdot \mathcal{F} \end{aligned}$$

donc :

$$x = \frac{I \cdot t}{2\,\mathcal{F}}$$

Masse. La quantité de nickel formée est x :

$$\begin{aligned} \Delta m &= x \cdot M(\mathrm{Ni}) \\ &= \frac{M(\mathrm{Ni}) \cdot I}{2\,\mathcal{F}}\,t \end{aligned}$$

Conclusion. L'augmentation de masse est proportionnelle à la durée, ce qui justifie le modèle choisi pour les mesures.

4.

En déduire l'intensité I du courant débité par la pile.

INDICE

Identifier le coefficient de proportionnalité de l'expression établie avec celui des mesures, exprimé en grammes par seconde.

CORRIGÉ

Par identification, $k = \dfrac{M(\mathrm{Ni}) \cdot I}{2\,\mathcal{F}}$, avec k en $\mathrm{g \cdot s^{-1}}$:

$$\begin{aligned} I &= \frac{2\,\mathcal{F} \cdot k}{M(\mathrm{Ni})} \\ &= \frac{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}}{58{,}7} \\ &\quad \times 1{,}52 \times 10^{-5} \\ &= 5{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{A} \end{aligned}$$

La pile débite un courant d'intensité $I \approx 5{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{A}$, soit $50{,}0\ \mathrm{mA}$.

5.

Pourquoi faut-il rincer puis sécher la lame avant chaque pesée ?

INDICE

Penser à ce qui reste accroché à la lame quand on la sort de la solution.

CORRIGÉ

À la sortie du bécher, la lame retient un film de solution, qui contient de l'eau et des sels dissous. Le rinçage à l'eau distillée enlève les sels, et le séchage enlève l'eau.

Sans ces deux gestes, la balance mesurerait aussi la masse de ce film, et l'augmentation de masse due au seul nickel déposé serait faussée.