2007 Afrique **Exercice n°3 : ÉTUDE D'UNE PILE (4 points)**

1.La pile étudiée et son fonctionnement

On introduit dans un bécher (1) un volume V_1 = 100,0 mL d'une solution de nitrate de plomb $\left(Pb^{2+}_{(aq)} + 2NO^{-}_{3(aq)}\right)$ de concentration en soluté apporté c_1 = 0,100 mol.L^{-1} dans laquelle plonge une lame de plomb.
Dans un second bécher (2), on verse un volume V_2 = 100,0 mL d'une solution de nitrate d'argent $\left(Ag^{+}_{(aq)} + NO^{-}_{3(aq)}\right)$ de concentration en soluté apporté c_2 = 0,100 mol.L^{-1} dans laquelle plonge un fil d'argent.
On dispose également d'un pont salin.

On admet que la transformation chimique permettant à cette pile de fonctionner est décrite par la réaction:

$$2Ag^{+}_{(aq)} + Pb_{(s)} = 2Ag_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}.$$

La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K = 6{,}8 \times 10^{28}$

1.1. Schématiser la pile que l'on peut construire avec ce matériel.

1.2. Définir et calculer le quotient de réaction initial du système mis en jeu lors de la fabrication de la pile.

1.3. Rappeler le critère d'évolution spontanée d'un système chimique.

1.4. On branche une résistance aux bornes de la pile. En utilisant le critère d'évolution spontanée, indiquer en justifiant si la pile peut délivrer un courant électrique.

2.Après une heure d'utilisation

La réaction se déroulant à l'électrode de plomb peut-être modélisée par : $Pb = Pb^{2+} + 2\ e^{-}$.

La pile fonctionne pendant une heure en fournissant un courant d'intensité constante I = 65 mA.

Données :
Le faraday : valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons 1 F = 9,65.10^{4} C.mol^{-1}
Nombre d'Avogadro : N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}
Charge électrique élémentaire e = 1,6.10^{-19} C

2.1. Calculer la quantité d'électricité Q échangée pendant une heure d'utilisation.

2.2. Calculer la quantité de matière d'électrons n_e échangée pendant cette durée.

2.3. Calculer la quantité de matière $n(Pb^{2+})$ d'ions $Pb^{2+}_{(aq)}$ formée pendant cette durée.

2.4. Calculer la concentration finale en ions $Pb^{2+}_{(aq)}$ notée $\left[Pb^{2+}_{(aq)}\right]_f$ dans le bécher (1).

3.Dosage des ions argent (I) dans le bécher (2)

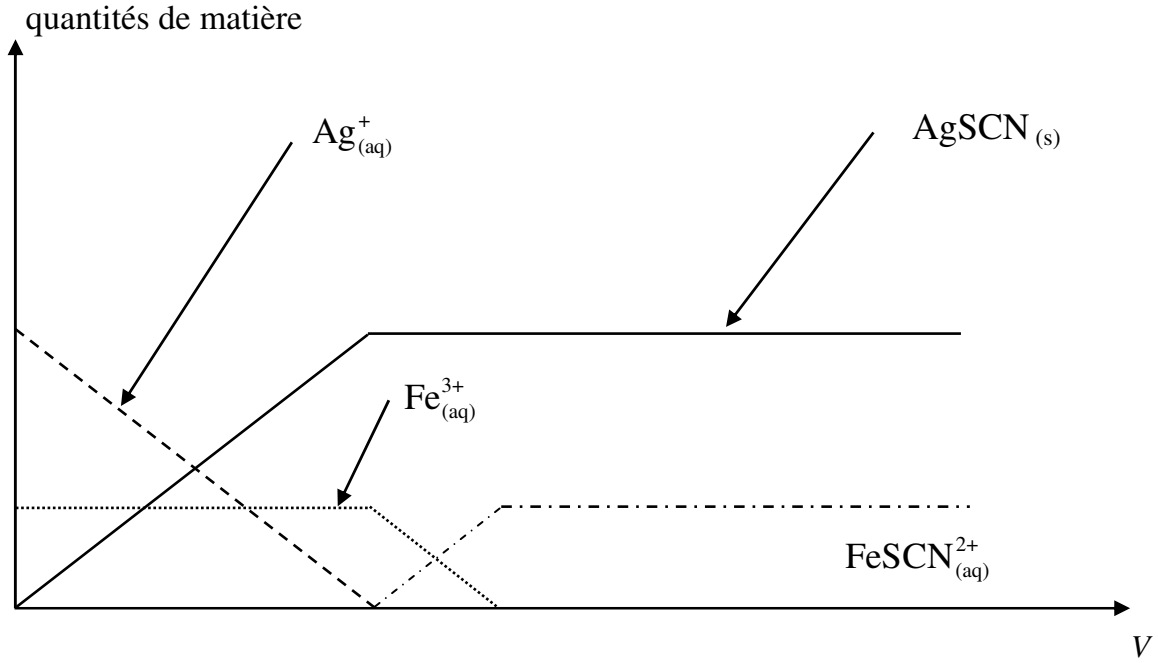
On désire maintenant déterminer la valeur de la concentration finale en ions $Ag^{+}_{(aq)}$, notée $\left[Ag^{+}_{(aq)}\right]_f$ en réalisant le dosage des ions $Ag^{+}_{(aq)}$ présents dans le bécher (2).

3.1. Réflexions sur le protocole expérimental

On dispose d'une solution contenant des ions $Ag^+_{(aq)}$ et des ions $Fe^{3+}_{(aq)}$, on ajoute progressivement à ce mélange une solution contenant des ions thiocyanate $SCN^-_{(aq)}$.
Les réactions possibles sont les suivantes :

- réaction (a) : $Ag^+_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} = AgSCN_{(s)}$; le précipité formé est blanc.
- réaction (b) : $Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} = FeSCN^{2+}_{(aq)}$; le composé formé est rouge sang.

Un logiciel permet de simuler les quantités de matière des espèces présentes dans la solution au fur et à mesure de l'ajout d'un volume V de solution de thiocyanate de potassium $\left(K^+_{(aq)} + SCN^-_{(aq)}\right)$.



3.1.1. Les réactions (a) et (b) ne se déroulent pas simultanément. Justifier cette affirmation en indiquant laquelle se déroule en premier.

3.1.2. Cette méthode permet de titrer les ions $Ag^+_{(aq)}$. Indiquer comment est repérée l'équivalence de ce dosage.

3.1.3. Ce titrage est-il un titrage direct ou indirect des ions $Ag^+_{(aq)}$? Justifier la réponse.

3.2. Application aux ions $Ag^+_{(aq)}$ contenus dans le bécher (2) après une heure d'utilisation de la pile

On prélève un volume $V_P = 20{,}0$ mL de la solution contenue dans le bécher (2) que l'on introduit dans un erlenmeyer. On ajoute à ce prélèvement 3,0 mL de solution de sulfate de fer(III) $\left(2Fe^{3+}_{(aq)} + 3SO^{2-}_{4(aq)}\right)$ de concentration adaptée.

Une solution de thiocyanate de potassium telle que $\left[SCN^-_{(aq)}\right]_f = 2{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}, placée dans une burette, est progressivement ajoutée au contenu de l'erlenmeyer.

L'équivalence est repérée lorsque le volume ajouté $V_{eq} = 7{,}5$ mL.

3.2.1. Avec quelle verrerie faut-il prélever le volume V_P ?

3.2.2. En déduire la valeur de $\left[Ag^{+}_{(aq)}\right]_f$ dans ce même bécher.

4. L'équilibre chimique est-il atteint ?

En utilisant les valeurs de $\left[Pb^{2+}_{(aq)}\right]_f$ (question 2.4) et $\left[Ag^{+}_{(aq)}\right]_f$ (question 3.2.2), indiquer si l'équilibre chimique est atteint ou si la pile continue de fournir du courant.