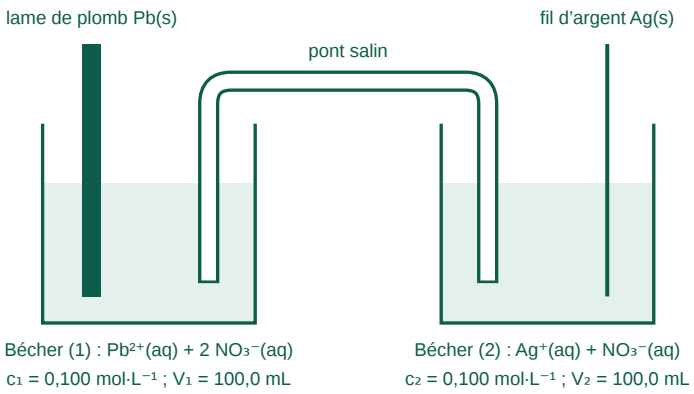
Spécialité : étude d'une pile

Bac S 2007 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

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

Deux demi-piles reliées par le pont salin : la lame de plomb plonge dans la solution de nitrate de plomb (bécher 1), le fil d'argent dans la solution de nitrate d'argent (bécher 2).

Schéma ci-dessous : chaque métal plonge dans la solution de son propre cation, le pont salin relie les deux solutions.



1.1 · Schéma de la pile plomb-argent

PIÈGE
Inverser les solutions (plomb dans le nitrate d'argent) ou oublier le pont salin : sans lui, le circuit est ouvert et aucune charge ne circule entre les béchers.

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

Données utiles $2\,Ag^+(aq) + Pb(s) = 2\,Ag(s) + Pb^{2+}(aq)$; $c_1 = c_2 = 0{,}100\ mol \cdot L^{-1}$

Pour cette réaction, les solides n'apparaissent pas dans le quotient :

$$Q_{r,i} = \frac{[Pb^{2+}]_i}{[Ag^+]_i^2}$$

Avec $[Pb^{2+}]_i = c_1$ et $[Ag^+]_i = c_2$ (concentrations en $mol \cdot L^{-1}$) :

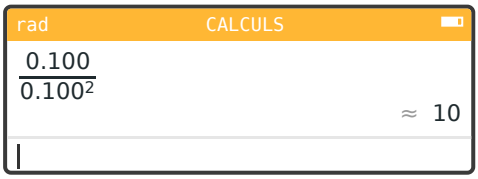
$$Q_{r,i} = \frac{0{,}100}{0{,}100^2}$$

$Q_{r,i} = 10{,}0$ (sans unité)

PIÈGE
Oublier l'exposant 2 sur $[Ag^+]$ (nombre stœchiométrique) ou faire figurer les métaux solides dans l'expression.

COMPRENDRE
Les données ont trois chiffres significatifs : le résultat s'écrit $10{,}0$ et non 10. Chaque ion nitrate est spectateur et n'intervient pas.

À LA CALCULATRICE



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

On compare le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ à la constante d'équilibre K :

- si $Q_{r,i} < K$, le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation ;
- si $Q_{r,i} > K$, il évolue dans le sens inverse ;
- si $Q_{r,i} = K$, le système est à l'équilibre : il n'évolue pas.

Le système évolue spontanément dans le sens qui rapproche Q_r de K.

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

Données utiles $Q_{r,i} = 10{,}0$ (1.2) ; $K = 6{,}8 \times 10^{28}$

$Q_{r,i} = 10{,}0 < K = 6{,}8 \times 10^{28}$: le système est hors équilibre et évolue spontanément dans le sens direct.

Le plomb est oxydé ($\mathrm{Pb} = \mathrm{Pb}^{2+} + 2\,\mathrm{e}^-$) et cède des électrons, qui traversent la résistance jusqu'au fil d'argent, où les ions argent sont réduits ($\mathrm{Ag}^+ + \mathrm{e}^- = \mathrm{Ag}$).

Ce transfert d'électrons par le circuit extérieur est un courant électrique : la pile peut débiter.

COMPRENDRE
Les électrons partent du plomb : la lame de plomb est la borne négative, le fil d'argent la borne positive. Le courant circule dans la résistance de l'argent vers le plomb.

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

Données utiles $I = 65\ \mathrm{mA}$; $\Delta t = 1\ \mathrm{h}$

L'intensité est constante : $Q = I \times \Delta t$, avec $I = 65 \times 10^{-3}$ A et $\Delta t = 3600$ s.

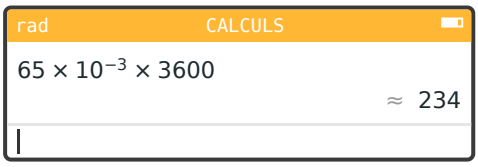
$$Q = 65 \times 10^{-3} \times 3600 = 234\ \mathrm{C}$$

$Q = 2{,}3 \times 10^2$ C

PIÈGE
Laisser l'intensité en mA ou la durée en heures : le coulomb est un ampère-seconde.

COMPRENDRE
I n'a que deux chiffres significatifs : on annonce $2{,}3 \times 10^2$ C, mais on garde 234 C pour les calculs suivants.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $Q = 234$ C (2.1) ; $1\ F = 9{,}65 \times 10^4\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

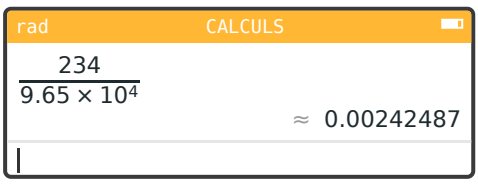
Une mole d'électrons porte, en valeur absolue, la charge F : $Q = n_e \times F$, donc

$$n_e = \frac{Q}{F} = \frac{234}{9{,}65 \times 10^4}$$

$n_e = 2{,}4 \times 10^{-3}$ mol

COMPRENDRE
N_A et e sont inutiles ici : le faraday les contient déjà, puisque $F = N_A \times e$.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $\mathrm{Pb} = \mathrm{Pb}^{2+} + 2\,\mathrm{e}^-$; $n_e = 2{,}42 \times 10^{-3}$ mol (2.2, valeur non arrondie)

D'après la demi-équation, la formation d'un ion Pb^{2+} libère deux électrons :

$$n(\mathrm{Pb}^{2+}) = \frac{n_e}{2} = \frac{2{,}42 \times 10^{-3}}{2}$$

$n(\mathrm{Pb}^{2+}) = 1{,}2 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Multiplier par 2 au lieu de diviser : il y a deux fois moins d'ions plomb formés que d'électrons échangés.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2.424870466 \times 10^{-3}}{2} \approx 0.001212435$$

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

Données utiles $c_1 = 0{,}100\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_1 = 100{,}0$ mL ; $n(\mathrm{Pb}^{2+})$ formée (2.3)

Les ions formés s'ajoutent à ceux déjà présents, dans un volume V_1 inchangé :

$$[\mathrm{Pb}^{2+}]_f = \frac{c_1 V_1 + n(\mathrm{Pb}^{2+})}{V_1}$$

$$[\mathrm{Pb}^{2+}]_f = \frac{0{,}100 \times 100{,}0 \times 10^{-3} + 1{,}21 \times 10^{-3}}{100{,}0 \times 10^{-3}}$$

$[\mathrm{Pb}^{2+}]_f = 0{,}112\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

PIÈGE
Diviser seulement la quantité formée par V_1 : on obtient l'augmentation de concentration ($0{,}012\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$), pas la concentration finale.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.100 \times 100.0 \times 10^{-3} + 1.212435233 \times 10^{-3}}{100.0 \times 10^{-3}} \approx 0.1121244$$

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

Sur la simulation, tant que la quantité d'ions Ag^+ diminue et que celle de AgSCN augmente, la quantité d'ions Fe^{3+} reste constante et il ne se forme pas de FeSCN^{2+}.

Les ions Fe^{3+} ne commencent à être consommés qu'une fois les ions Ag^+ épuisés.

Les deux réactions sont successives : la réaction (a) se déroule en premier, puis la réaction (b).

COMPRENDRE
Le titrage par précipitation ne figure plus au programme actuel de spécialité. Le raisonnement à l'équivalence reste celui de tout titrage.

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

À l'équivalence, tous les ions Ag^+ ont réagi. La première goutte de solution de thiocyanate versée ensuite réagit avec les ions Fe^{3+} selon (b) et forme FeSCN^{2+}, rouge sang.

L'équivalence est repérée par l'apparition d'une coloration rouge sang persistante dans le mélange.

COMPRENDRE
Les ions Fe^{3+} jouent le rôle d'indicateur de fin de réaction : ils ne réagissent qu'après l'espèce titrée.

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

La réaction support du titrage est la réaction (a) : les ions Ag^+ à doser réagissent eux-mêmes avec le réactif titrant SCN^- versé à la burette.

C'est un titrage direct.

COMPRENDRE
Dans un titrage indirect, l'espèce étudiée est d'abord transformée par un réactif en excès, puis on titre une autre espèce (l'excès restant ou un produit formé).

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

Données utiles $V_P = 20{,}0\ \text{mL}$

Le volume prélevé doit être connu avec précision (20,0 mL, au dixième de millilitre).

On utilise une pipette jaugée de 20,0 mL, munie d'un dispositif d'aspiration.

PIÈGE
Répondre « éprouvette graduée » ou « bécher » : leur précision est insuffisante pour un prélèvement à titrer.

3.2.2 En déduire la valeur de $[Ag^+(aq)]_f$ dans le bécher (2).

Données utiles $[SCN^-] = 2{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{eq} = 7{,}5\ \text{mL}$; $V_P = 20{,}0\ \text{mL}$

Réaction support : $Ag^+(aq) + SCN^-(aq) = AgSCN(s)$. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n(Ag^+)_{\text{prélevé}} = n(SCN^-)_{\text{versé}} \quad \text{soit} \quad [Ag^+]_f \times V_P = [SCN^-] \times V_{eq}$$

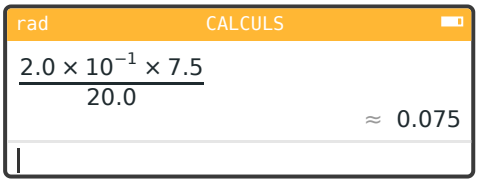
$$[Ag^+]_f = \frac{[SCN^-] \times V_{eq}}{V_P} = \frac{2{,}0 \times 10^{-1} \times 7{,}5}{20{,}0}$$

$[Ag^+]_f = 7{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

PIÈGE
Diviser par $23{,}0\ \text{mL}$: les 3,0 mL de solution de fer(III) diluent le prélèvement mais ne changent pas la quantité d'ions Ag^+ qu'il contient.

COMPRENDRE
Vérification : la pile a consommé $n_e = 2{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ d'ions Ag^+ sur $1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol}$; il en reste $7{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ dans 100,0 mL, ce qui concorde.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $[Pb^{2+}]_f = 0{,}112\ mol \cdot L^{-1}$ (2.4) ; $[Ag^+]_f = 7{,}5 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$ (3.2.2) ; $K = 6{,}8 \times 10^{28}$

Quotient de réaction après une heure :

$$Q_{r,f} = \frac{[Pb^{2+}]_f}{[Ag^+]_f^2} = \frac{0{,}112}{(7{,}5 \times 10^{-2})^2} = 20$$

$Q_{r,f} = 20$ reste très inférieur à $K = 6{,}8 \times 10^{28}$: le système évolue encore dans le sens direct.

$Q_{r,f} = 20 \neq K$: l'équilibre n'est pas atteint, la pile continue de fournir du courant.

COMPRENDRE

En une heure, Q_r est seulement passé de 10 à 20. Avec une constante aussi grande, la pile ne s'arrêtera que lorsque les ions Ag^+ seront presque tous consommés.

À LA CALCULATRICE

