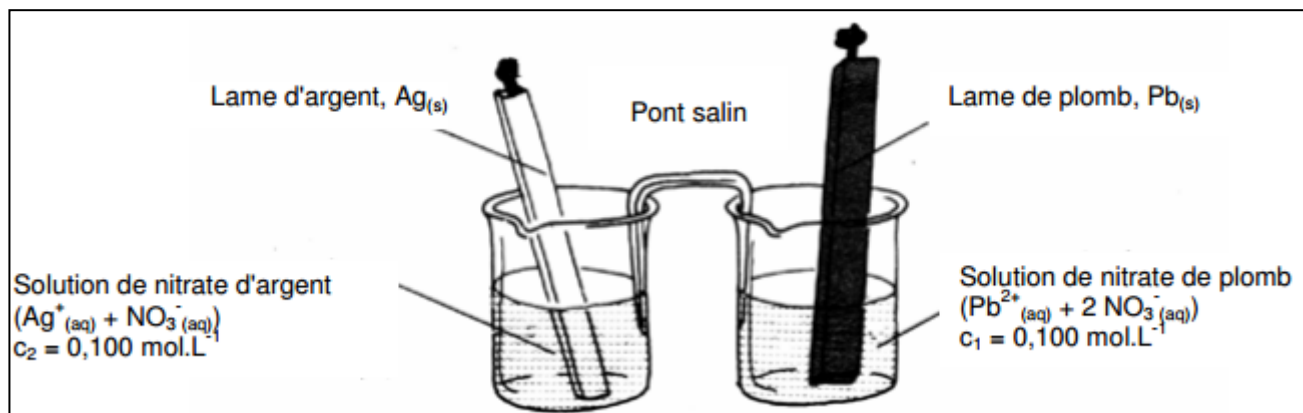


**1) La pile étudiée et son fonctionnement**

**1.1.** Schématisation de la pile que l'on peut construire avec ce matériel :



**1.2.** Le fonctionnement de cette pile est décrite par la réaction :  $2 \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Pb}_{(s)} = 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ .

Le quotient de réaction initial est  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Pb}^{2+}_{(aq)}]_i}{[\text{Ag}^+_{(aq)}]_i^2} = \frac{0,100}{(0,100)^2} = 10,0$

**1.3.** Un système évolue spontanément - dans le sens direct si  $Q_{r,i} < K$   
- dans le sens inverse si  $Q_{r,i} > K$

Si  $Q_{r,i} = K$  le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

**1.4.** Dans cette expérience  $Q_{r,i} = 10,0 \ll K (= 6,8 \cdot 10^{28})$ . Le système est hors équilibre, la réaction a lieu en sens direct, les atomes de plomb libèrent des électrons qui circulent dans le circuit puis sont consommés par les cations argent. La pile débite donc un courant électrique.

**2) Après une heure d'utilisation**

**2.1.** Quantité d'électricité échangée pendant 1 h d'utilisation avec une intensité  $I = 65 \text{ mA}$  :

$Q = I \cdot \Delta t$  avec  $I$  en A et  $\Delta t$  en s

$Q = 65 \cdot 10^{-3} \times 3600 = 2,3 \cdot 10^2 \text{ C}$

**2.2.** Quantité d'électrons échangée :  $n(e^-) = \frac{Q}{F}$  ;  $n(e^-) = \frac{2,34 \cdot 10^2}{9,65 \cdot 10^4} = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

**2.3.** Quantité d'ion  $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$  formée :  $n(\text{Pb}^{2+})$

La demi-équation  $\text{Pb}_{(s)} = \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$  montre que  $n(\text{Pb}^{2+}) = \frac{n(e^-)}{2}$

$n(\text{Pb}^{2+})_{\text{formée}} = \frac{2,42 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

**2.4.** Concentration en ion  $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$  dans le bécher (1) :  $[\text{Pb}^{2+}]_f$

Dans le bécher la quantité d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  est  $n(\text{Pb}^{2+})_f = n(\text{Pb}^{2+})_i + n(\text{Pb}^{2+})_{\text{formée}} = c_1 \cdot V_1 + n(\text{Pb}^{2+})_{\text{formée}}$

La concentration en ions  $\text{Pb}^{2+}$  est  $[\text{Pb}^{2+}]_f = \frac{c_1 \cdot V_1 + n(\text{Pb}^{2+})_{\text{formée}}}{V_1}$

$[\text{Pb}^{2+}]_f = \frac{0,100 \times 100,0 \cdot 10^{-3} + 1,21 \cdot 10^{-3}}{100,0 \cdot 10^{-3}} = 1,12 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Pb}^{2+}]_f > c_1$  la concentration de ces ions a augmenté.

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

#### **3.1. Réflexions sur le protocole expérimental**

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.

**3.1.a.** La quantité d'ions  $Fe^{3+}_{(aq)}$  reste constante pendant la consommation des ions  $Ag^+_{(aq)}$  et l'apparition du précipité  $AgSCN$ . Les réactions (a) et (b) ne se déroulent donc pas en même temps.

La réaction (a) se déroule en premier.

**3.1.b.** Dès la première goutte de la solution d'ions thiocyanate  $SCN^-_{(aq)}$ , le précipité blanc  $AgSCN_{(s)}$  apparaît. L'équivalence de ce dosage se produit lorsque que tous les ions argent(I) ont été consommés.

Au delà du volume équivalent, l'ajout d'une goutte supplémentaire de la solution d'ions thiocyanate  $SCN^-_{(aq)}$  provoque l'apparition des ions complexes  $FeSCN^{2+}_{(aq)}$  qui sont rouges. L'apparition d'une coloration rouge sang indique l'équivalence. Les ions  $FeSCN^{2+}_{(aq)}$  constituent un indicateur de fin de réaction.

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

**3.2.a.** Le nombre de chiffres significatifs donné pour  $V_P$  indique l'utilisation d'une **pipette jaugée de 20,0 mL**.

**3.2.b.** Équation support du titrage :  $Ag^+_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} = AgSCN_{(s)}$

À l'équivalence  $n(Ag^+)_{\text{initiale}} = n(SCN^-_{(aq)})_{\text{versée}}$

$$[Ag^+_{(aq)}]_f \cdot V_P = [SCN^-_{(aq)}]_f \cdot V_{eq}$$

$$[Ag^+_{(aq)}]_f = [SCN^-_{(aq)}]_f \cdot \frac{V_{eq}}{V_P}$$

$$[Ag^+_{(aq)}]_f = 2,0 \cdot 10^{-1} \times \frac{7,5}{20} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

### 4) L'équilibre chimique est-il atteint ?

Calculons, à cet instant, le quotient de réaction :

$$Q_{r,f} = \frac{[Pb^{2+}_{(aq)}]_f}{[Ag^+_{(aq)}]_f^2}$$

$$Q_{r,f} = \frac{1,12 \cdot 10^{-1}}{(7,5 \cdot 10^{-2})^2} = 20$$

Comme  $Q_{r,f} < K$  , la pile peut encore fournir du courant. Elle est encore hors équilibre.