

Commentaires sur le sujet :

- Sujet classique couvrant une bonne partie du programme de la filière TSI
- Pour les PC, bon sujet de révision pour la chimie des matériaux inorganiques.

A L'élément plomb :A-I.1. L'atome de plomb ^{208}Pb contient :

- $Z = 82$ protons
- $N = A - Z = 208 - 82 = 126$ neutrons

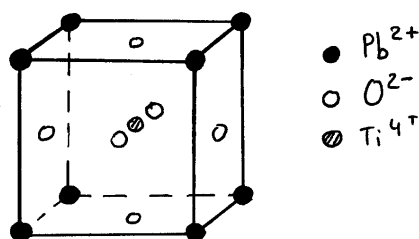
A L'élément plomb :

A-I.2. Les trois isotopes ont même nombre de protons (ils appartiennent au même élément) mais ont un nombre différent de neutrons :

- ^{206}Pb contient 124 neutrons
- ^{207}Pb contient 125 neutrons
- ^{208}Pb contient 126 neutrons

A L'élément plomb :A-I.3. Le plomb a donc une configuration à l'état fondamental de type ns^2np^2 . Le plomb peut donc perdre deux électrons ou quatre électrons. Les degrés d'oxydation stables du plomb sont donc +II et +IV.* Plomb au nombre d'oxydation II : PbO * Plomb au nombre d'oxydation IV : PbO_2

A-II.1.

A L'élément plomb :

A-II.2.

- $\text{Pb}^{2+} : Z(\text{Pb}^{2+}) = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ par maille
- $\text{O}^{2-} : Z(\text{O}^{2-}) = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ par maille
- $\text{Ti}^{4+} : Z(\text{Ti}^{4+}) = 1$ par maille

La formule est donc TiPbO_3
 (Vérification de la neutralité électrique : $+4 + 2 - 3 \cdot 2 = 0$)

A L'élément plomb :A-II.3. Ti^{4+} est entouré de 6 ions oxydes O^{2-} A L'élément plomb :A-II.4. Pb^{2+} est entouré de 12 ions oxydes O^{2-} A L'élément plomb :

A-II.5. Dans une structure perovskite idéale :

- En considérant les ions plomb et oxyde tangents :

$$d = \frac{a\sqrt{2}}{2} = R_{Pb^{2+}} + R_{O^{2-}} \text{ soit } a = \frac{2}{\sqrt{2}} d_{Pb^{2+}} + R_{O^{2-}} = 367,7 \text{ pm}$$

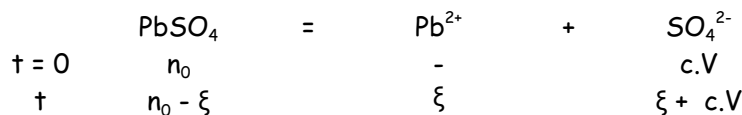
- En considérant les ions titane et oxyde tangents :

$$d = \frac{a}{2} = R_{Pb^{2+}} + R_{O^{2-}} \text{ soit } a = 2 \cdot d_{Pb^{2+}} + R_{O^{2-}} = 416 \text{ pm}$$

Les valeurs de a diffèrent, la structure perovskite n'est donc pas idéale.

B Les accumulateurs :

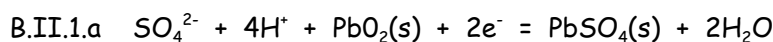
B.I On a :



On est à l'équilibre donc :

$Q_r = K_s = [Pb^{2+}].[SO_4^{2-}] = s.(s + c)$ s.c car on peut supposer vu la faible valeur de K_s que $s \ll 4 \text{ mol.L}^{-1}$

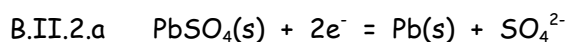
On a donc : $= 3,95 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ (ce qui est effectivement très inférieur à 4 mol.L^{-1})



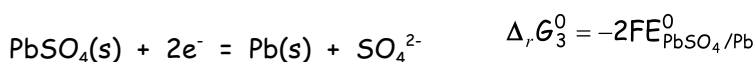
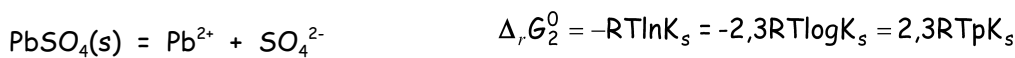
B.II.1.b

$$E_1 = E_{PbO_2/PbSO_4}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{h^4 \cdot [SO_4^{2-}]}{e^j \cdot 5} = E_{PbO_2/PbSO_4}^0 + 0,03 \log \frac{b \cdot g \cdot c}{e^j \cdot 5} = E_{PbO_2/PbSO_4}^0 + 0,03 \log \frac{16 \cdot c^5}{e^j \cdot 5}$$

$$= 1,69 + 0,03 \log \frac{16 \cdot 4^5}{10^5} = 1,82 \text{ V}$$

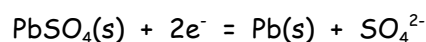


B.II.2.b On a :



Soit : $E_{PbSO_4/Pb}^0 = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 - \frac{2,3RT}{2F} pK_s = -0,13 - 0,03 \cdot 7,8 = -0,36 \text{ V}$

B.II.2.c



$$E_2 = E_{PbSO_4/Pb}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{c^0}{[SO_4^{2-}]} = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 - 0,03 pK_s - 0,03 \log \frac{c}{c^0} = -0,13 - 0,03 \cdot 7,8 - 0,03 \log \frac{4}{1}$$

$$E_2 = -0,38 \text{ V}$$

B.II.3.a $E_1 > E_2$ donc la demi-pile 1 est l'électrode positive et la demi-pile 2 est l'électrode négative.

B.II.3.b

$$E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 + 0,03 \log \frac{16 \cdot c^5}{c^5} - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + 0,03 pK_s + 0,03 \log \frac{c}{c^0}$$

$$fem = E_1 - E_2 =$$

$$E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + 0,03 pK_s + 0,03 \log 16 + 0,03 \log \frac{c^6}{c^0}$$

$$fem =$$

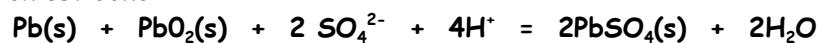
= const + 0,18.logc , la fem dépend donc de la concentration c de l'acide sulfurique.

B.II.3.c Dans un circuit, les électrons circulent de la borne négative vers la borne positive du générateur.

• A la borne + (demi-pile 1), il y a donc consommation d'électrons, on a donc eu réduction. La demi-équation électronique est donc : $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$

• A la borne - (demi-pile 2), il y a donc production d'électrons, on a donc eu oxydation. La demi-équation électronique est donc : $\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$

L'équation de la réaction est donc :



B.II.3.d PbO_2 est le réactif limitant. L'accumulateur peut fonctionner en tant que générateur tant que PbO_2 est encore présent :

$$n_{\text{PbO}_2} = \frac{n_{\text{e}^-}}{2} \Rightarrow n_{\text{e}^-} = 2 \cdot n_{\text{PbO}_2} = 2 \cdot \frac{m_{\text{PbO}_2}}{M_{\text{PbO}_2}} = 1,42 \text{ mole}$$

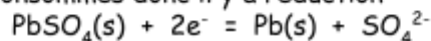
La quantité d'électricité qui peut circuler est donc : $Q = n_{\text{e}^-} \cdot F = 1,42 \cdot 96500 = 137166 \text{ C}$

Pour 1 A.h, il peut circuler $q = I \cdot t = 3600 \text{ C}$, l'autonomie est donc de : $\frac{137166}{3600} = 38,1 \text{ A.h}$

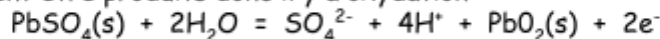
B.III.1.

Le générateur externe impose la circulation du courant :

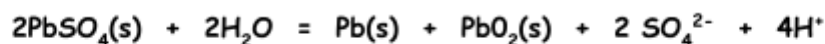
Borne - : Des électrons doivent être consommés donc il y a réduction



Borne + : Des électrons doivent être produits donc il y a oxydation



La réaction est donc :



B.III.2. Pour permettre la réaction de recharge de l'accumulateur, il faut :

• Amener la borne + à la valeur du potentiel standard de $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 = 1,69 \text{ V}$. Comme $E^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$, on peut provoquer l'oxydation de l'eau et la formation de dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$.

• Amener la borne - à la valeur du potentiel standard de $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 = -0,36 \text{ V}$. Comme $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$, on peut risquer de provoquer la réduction des ions hydronium H_3O^+ en dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$.

Il faut être attentif au dégagement de dihydrogène qui est un gaz explosif.

C.I.1. On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0 - T \sum_i \nu_i \cdot S_{m,i}^0$$

$$\Delta_r G_1^0 = -395,4 \cdot 10^3 + 84,3T \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

C.I.2. On a $\Delta_r G_1^0(800^\circ\text{C}) = \Delta_r G_1^0(1073\text{ K}) = -395,4 \cdot 10^3 + 84,3 \cdot 1073 = -304,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K = \exp\left(\frac{\Delta_r G_1^0}{RT}\right) = 7,0 \cdot 10^{14} \gg 1, \text{ la réaction est donc totale.}$$

C.I.3. Une élévation de température isobare pour un système fermé provoque d'après la loi de Van't Hoff un déplacement dans le sens endothermique. Ici, la réaction est exothermique ($\Delta_r H_1^0 < 0$), l'équilibre sera donc déplacé dans le sens indirect.

C.I.4. D'après la loi Le Chatelier, une augmentation de pression isotherme d'un système fermé provoque un déplacement dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses. Ici $\Delta v_g = 1 - 3/2 = -\frac{1}{2} < 0$ donc il y aura déplacement dans le sens direct.

C.I.5. Pour favoriser la synthèse de PbO, il vaut mieux se placer à haute pression et basse température.

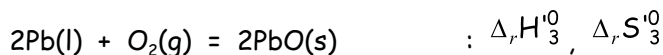
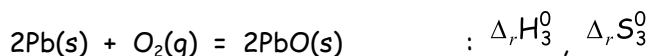
C.II.1.a

- **Pour $200\text{ K} < T < 596\text{ K}$** : le plomb est alors solide, $2\text{Pb(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{PbO(s)}$

$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r H_3^0 - T \Delta_r S_3^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0 - T \sum_i \nu_i \cdot S_{m,i}^0$$

$$\Delta_r G_3^0 = -438,0 \cdot 10^3 + 201,8 \cdot T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

- **Pour $596\text{ K} < T < 1000\text{ K}$** : le plomb est alors liquide, $2\text{Pb(l)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{PbO(s)}$



$$\text{Soit : } \Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_3^0 - 2\Delta_{\text{fusion}} H_{\text{Pb}}^0 \text{ et } \Delta_r S_3^0 = \Delta_r S_3^0 - 2\Delta_{\text{fusion}} S_{\text{Pb}}^0$$

Il nous faut calculer $-\Delta_{\text{fusion}} S_{\text{Pb}}^0$.

Lors de l'équilibre physique : $\text{Pb(l)} = \text{Pb(s)}$, $\Delta_{\text{fusion}} G_{\text{Pb}} = 0$ et $\Delta_{\text{fusion}} G_{\text{Pb}} = \Delta_{\text{fusion}} G_{\text{Pb}}^0$ car les deux espèces (liquide et solide) sont pures donc $\Delta_{\text{fusion}} G_{\text{Pb}}^0 = 0 = \Delta_{\text{fusion}} H_{\text{Pb}}^0 - T_{\text{fusion}} \Delta_{\text{fusion}} S_{\text{Pb}}^0$ soit :

$$\Delta_{\text{fusion}} S_{\text{Pb}}^0 = \frac{\Delta_{\text{fusion}} H_{\text{Pb}}^0}{T_{\text{fusion}}} = \frac{4,8 \cdot 10^3}{596} = 8,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On a donc :

$$\Delta_r H_3^0 = -438,0 - 2 \cdot 4,8 = -447,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta_r S_3^0 = -201,8 - 2 \cdot 8,1 = -218,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

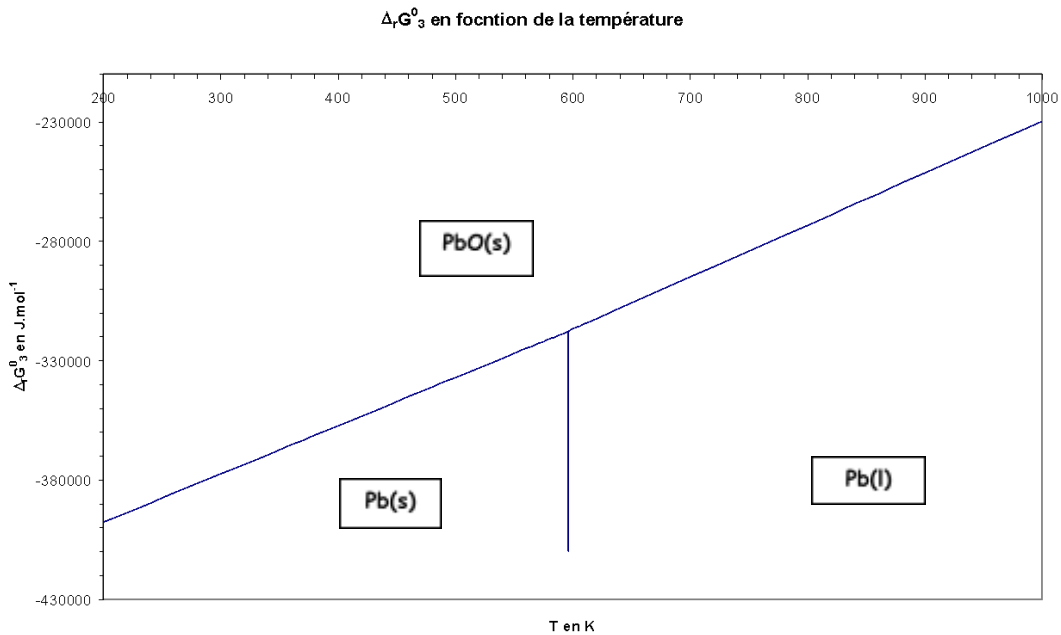
Conclusion :

$$\text{Pour } 200\text{ K} < T < 596\text{ K} : \Delta_r G_3^0 = -438,0 \cdot 10^3 + 201,8 \cdot T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Pour } 596\text{ K} < T < 1000\text{ K} : \Delta_r G_3^0 = -447,6 \cdot 10^3 + 218,0 \cdot T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

C.II.1.b D'après la règle de Gibbs, $v = n + 2 - \phi - R = 3 + 2 - 3 - 1 = 1$, le système est donc **monovariant**. Il suffit de fixer un unique paramètre intensif (par ex. T) pour que le système soit déterminé de façon unique.

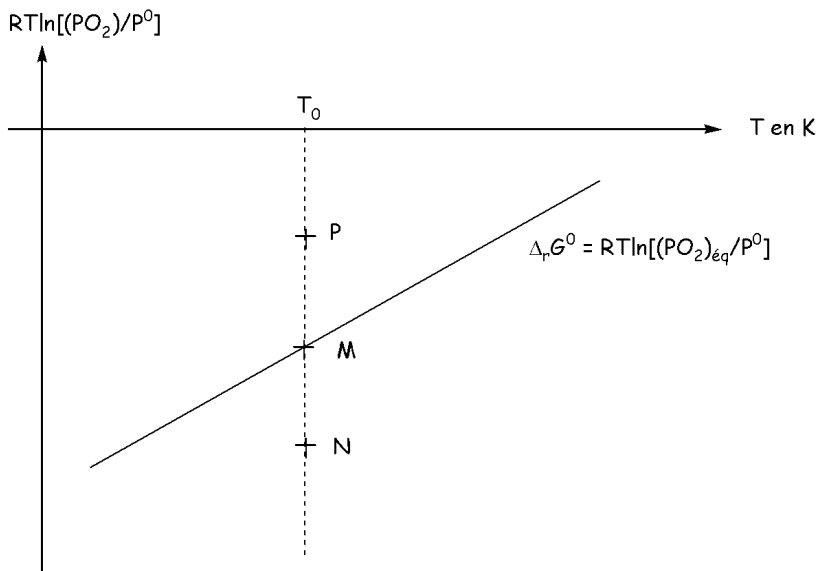
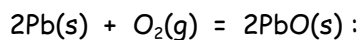
C.II.1.c



C.II.1.d Plaçons nous à une température T fixée. D'après la question C.II.1.b, le système est déterminé.

- Si on fixe $P_{O_2} = P_{O_2, \text{éq}}$, il y a équilibre.
- Si on fixe $P_{O_2} \neq P_{O_2, \text{éq}}$, il y a rupture d'équilibre

$$A = RT \ln \frac{K_{\text{éq}}}{Q} = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2, \text{éq}}}$$



- Au point M : donc $A = 0$, on est à l'équilibre. Les deux espèces coexistent.
- Au point N : donc soit $A < 0$. D'après la condition d'évolution $\Delta_d > 0$, la rupture d'équilibre se fait en faveur des réactifs. Le plomb est donc stable dans ce domaine.
- Au point P : donc soit $A > 0$. D'après la condition d'évolution $\Delta_d > 0$, la rupture d'équilibre se fait en faveur des produits. L'oxyde de plomb est donc stable dans ce domaine.

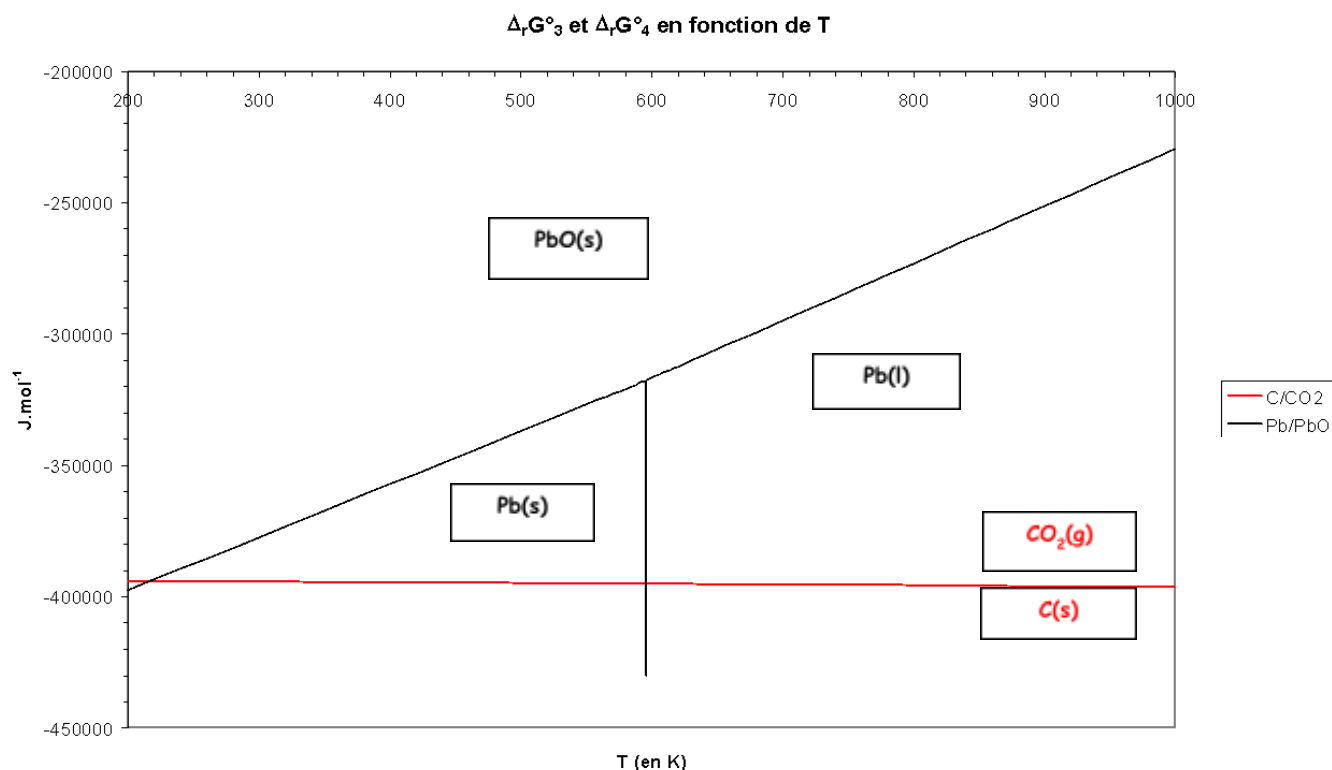
C.II.2.a

- **Pour $200 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$:** $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G_4^0 = \Delta_r H_4^0 - T \Delta_r S_4^0 = \sum_i v_i \cdot \Delta_f H_i^0 - T \sum_i v_i \cdot S_{m,i}^0$$

$$\Delta_r G_4^0 = -393,5 \cdot 10^3 - 2,9T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

C.II.2.b



C.II.2.c

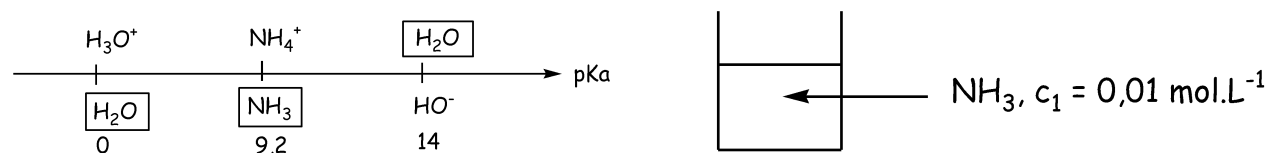
La réaction est possible si les espèces PbO(s) et C(s) ont des domaines disjoints. D'après le graphe, cela est possible pour une température $T_0 > 220 \text{ K}$. Si on veut du plomb liquide, il faut travailler à $T > 596 \text{ K}$

Calcul numérique :

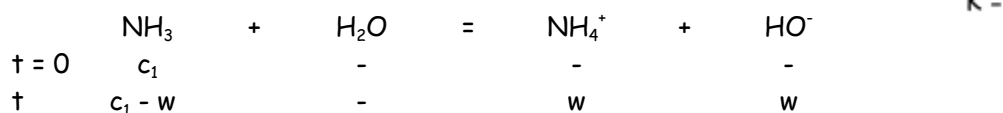
Il suffit de résoudre l'équation :

$$\Delta_r G^\circ_4 = \Delta_r G^\circ_3 \text{ soit } -393,5 \cdot 10^3 - 2,9T = -438,0 \cdot 10^3 + 201,8T \Rightarrow T = 217,4 \text{ K} < 596 \text{ K}$$

D.I.1.



- Hypothèse 1 : RP1 majoritaire



$$K = \frac{K_e}{K_a} = \frac{w^2}{c_1 - w} = 10^{-4,8}$$

- Hypothèse 2 : RP1 peu avancée

$$K = \frac{K_e}{K_a} = \frac{w^2}{c_1 - w} \approx \frac{w^2}{c_1} \Rightarrow w = \sqrt{\frac{c_1 \cdot K_e}{K_a}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (hypothèse 2 vérifiée)}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} [-\log c_1 - \log K_e + \log K_a] = \frac{1}{2} [-\log c_1 + \text{p}K_e - \text{p}K_a] \text{ soit } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10,6$$

• Vérification de l'hypothèse 1 :

La relation de transfert protonique conduit à $[\text{NH}_4^+] + h = w$

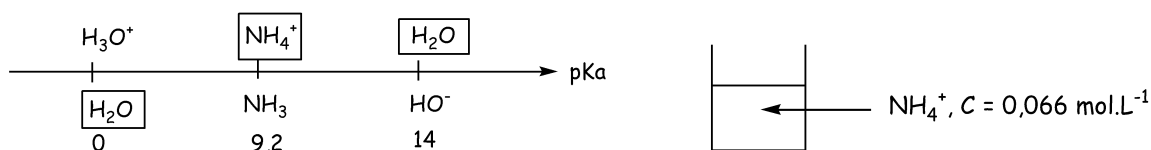
Si la RP1 est majoritaire alors $[\text{NH}_4^+] = w$ cela implique donc que $h \ll w$. Or d'après les calculs, $h = 10^{-10,6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $w = 10^{-3,4} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui est effectivement le cas. L'hypothèse est donc vérifiée.

D.I.2. $\text{NH}_3 + (\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-) = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \quad : K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-9,2}} = 10^{9,2}$, la réaction est donc totale.

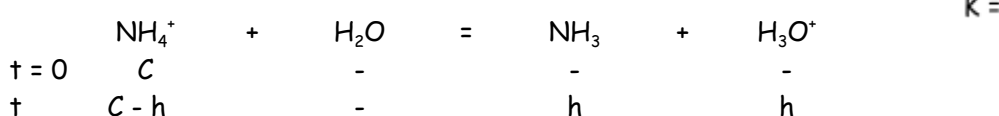
D.I.3.

• A l'équivalence, $n_{\text{NH}_3} \text{ initialement béccher} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ versé} \Rightarrow c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_{2E} \Rightarrow V_{2E} = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_2} = 10 \text{ mL}$

• A l'équivalence, on a une solution de NH_4^+ de concentration $C = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_{2E}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



• Hypothèse 1 : RP1 majoritaire



$K = K_a = \frac{h^2}{C-h} = 10^{-9,2}$

• Hypothèse 2 : RP1 peu avancée

$K = K_a = \frac{h^2}{C-h} \approx \frac{h^2}{C} \Rightarrow h = \sqrt{K_a \cdot C} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \ll C$ (hypothèse 2 vérifiée)

Et $\text{pH} = \frac{1}{2}[\text{p}K_a - \log C] = 5,7$

• Vérification de l'hypothèse 1 :

La relation de transfert protonique conduit à $[\text{NH}_3] + w = h$

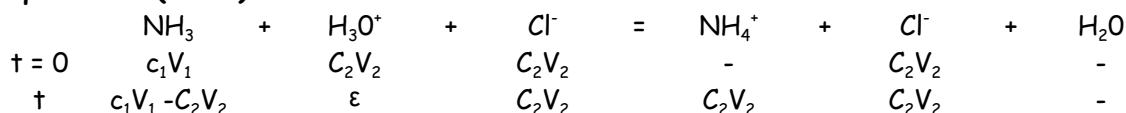
Si la RP1 est majoritaire alors $[\text{NH}_3] = h$ cela implique donc que $w \ll h$. Or d'après les calculs, $h = 10^{-5,7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $w = 10^{-8,3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui est effectivement le cas. L'hypothèse est donc vérifiée.

D.I.4.

Posons $x = \frac{V_2}{V_{E2}} = \frac{c_2 V_2}{c_2 V_{E2}} = \frac{c_2 V_2}{c_1 V_1}$ car à l'équivalence $c_2 V_{E2} = c_1 V_1$

D.I.4.a (bilan molaire)

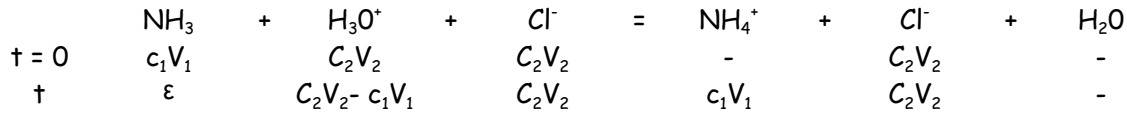
Avant l'équivalence ($x < 1$) :



Espèce	Concentration
--------	---------------

NH ₃	$[\text{NH}_3] = \frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{\frac{c_2 V_2}{x} - c_2 V_2}{V_1 + x V_{E2}} = \frac{c_2 V_2 \frac{b-x}{x}}{x c_1 + x V_{E2} h} = \frac{c_2 V_{E2} \frac{b-x}{h}}{c_1 + x V_{E2} h}$
NH ₄ ⁺	$[\text{NH}_4^+] = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{x c_2 V_{E2}}{V_1 + x V_{E2}}$

Après l'équivalence (x > 1) :



Espèce	Concentration
NH ₄ ⁺	$[\text{NH}_4^+] = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{c_2 V_{E2}}{V_1 + x V_{E2}}$
H ₃ O ⁺	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_2 V_2 - c_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{x c_2 V_{E2} - c_2 V_{E2}}{V_1 + x V_{E2}} = \frac{c_2 V_{E2} \frac{b-1}{h}}{V_1 + x V_{E2}}$
NH ₃	$[\text{NH}_3] = \frac{K_a \cdot [\text{NH}_4^+]}{h} = \frac{K_a \cdot c_2 V_{E2}}{c_2 V_{E2} \frac{b-1}{h}} = \frac{K_a}{b-1}$

D.I.4.b

Etat	pH
Avant l'équivalence	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{p}K_a + \log \frac{c_2 V_{E2} \frac{b-x}{h}}{x c_2 V_{E2}} = \text{p}K_a + \log \frac{b-x}{x}$
A l'équivalence	pH _E = 5,7 (cf. D.I.3.)
Après l'équivalence	$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{c_2 V_{E2} \frac{b-1}{h}}{V_1 + x V_{E2}}$

D.I.4.c Pour x = 0,5, pH = pK_a = 9,2

$$\text{Pour } x = 0,48, \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{b-0,48}{0,48} = \log \frac{0,52}{0,48} \approx 9,2$$

$$\text{Pour } x = 0,52, \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{b-0,52}{0,52} = \log \frac{0,48}{0,52} \approx 9,2$$

Pour x ≈ 0,5, le pH varie peu. La solution joue le rôle de solution tampon (domaine d'Henderson).

D.II.1.

$$A = \text{absorbance} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

A : (sans unité)

ε : coefficient d'absorption molaire en mol⁻¹.L.cm⁻¹

l : longueur de la cuve en cm

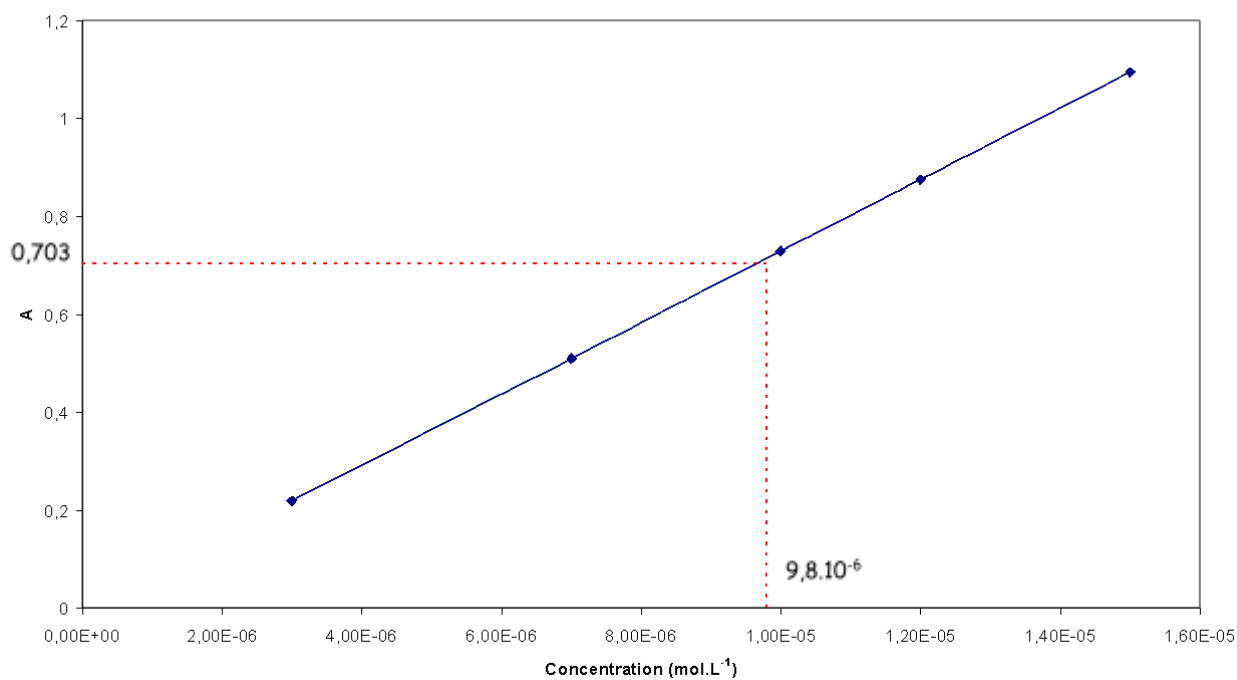
c : concentration de l'espèce absorbance en mol.L⁻¹

D.II.2.

$$c = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \cdot V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad \text{On a :} \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot c = \varepsilon \cdot l \cdot \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \cdot [\text{Pb}^{2+}] = \varepsilon \cdot l \cdot [\text{Pb}^{2+}]$$

. Il s'agit d'une droite passant par l'origine.

D.II.3.

Courbe d'étalonnage A(PbDz₂(CCl₄))

D.II.4. Il suffit de lire la concentration de la solution pour une absorbance de 0,703. On obtient $c = 9,8 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ soit une concentration massique de $9,8 \cdot 10^{-6} \cdot 207,2 = 2,03$ mg.L⁻¹

FIN