

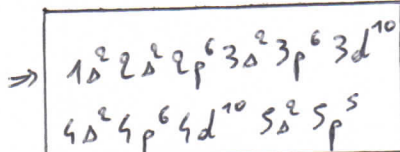
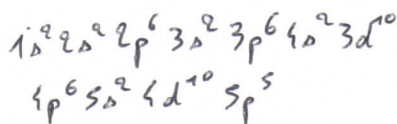
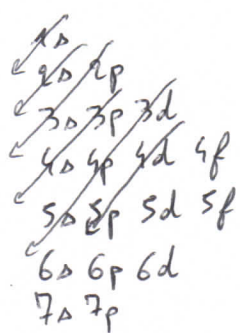
PREMIER PROBLEME :

Autour des dérivés halogénés (d'après banque PT 2016)

1) Quelques aspects de la chimie des halogènes :

- Q1) * Br, Cl, I sont des halogènes → ils sont tous dans l'avant-dernière colonne (17^{ème})
 → se terminent en p⁵
 * Br dans la 4^{ème} période, se trouve au-dessus de l'iode → I est dans la 5^{ème} période
 → se termine en 5p⁵

* D'après la règle de Klechkovski :



La sous-couche 4d est remplie (10 e⁻).

Il y a 7 électrons de valence :

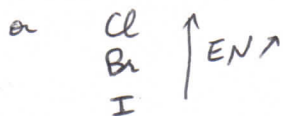
- * 2 sur la sous-couche 5s
- * 5 sur la sous-couche 5p

Q2)



L'électronégativité des éléments suit quand on monte dans un groupe

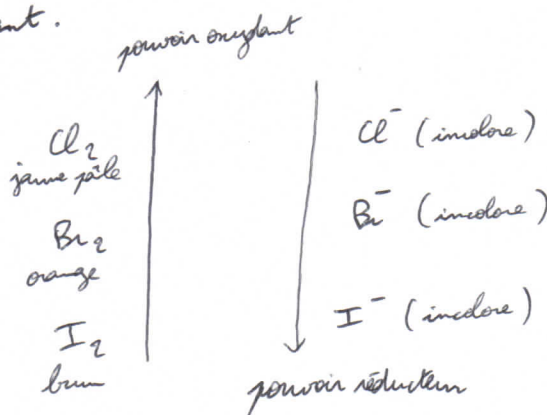
et lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans une période.



⇒ pouvoir oxydant I₂ < pouvoir oxydant Br₂ < pouvoir oxydant Cl₂

car un corps simple contenant des atomes fortement électro-négatifs a une forte tendance à capter un électron, il possède donc un certain caractère oxydant.

Q3)

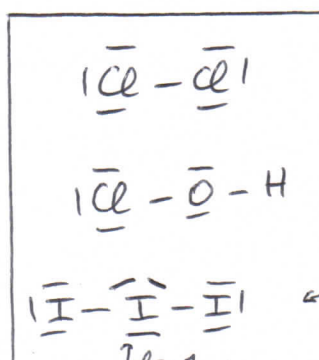
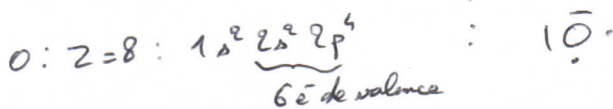
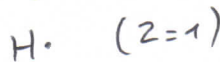
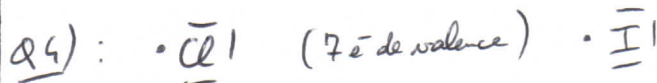


* On met Cl₂ en présence de Br⁻ (orange) (indolore)

ça forme Br₂ et Cl⁻ si le pouvoir oxydant de Cl₂ est > au pouvoir oxydant de Br₂ (ce qui est le cas), et donc la solution devient orange.

* On met Br₂ en présence de I⁻ (orange) (indolore)

ça forme I₂ et Br⁻. la solution devient brune, ce qui prouve que le pouvoir oxydant de Br₂ est > au pouvoir oxydant de I₂.



← hypervalence de l'atome central

Q5) Pour Br_2 , Cl_2 et I_2 , les forces intermoléculaires sont des interactions de Van der Waals entre molécules apolaires (forces de London).
Or les forces de London croissent avec la taille des molécules mises en jeu, car l'augmentation de la taille va avec la dispersion du nuage électronique et donc une augmentation du moment dipolaire induit.

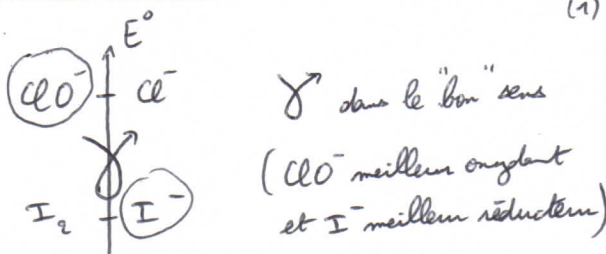
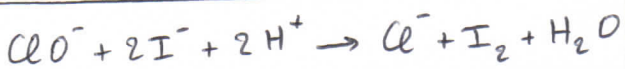
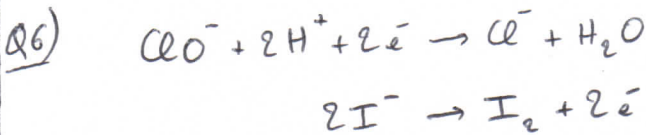
$$\alpha \text{ rayons } r_{\text{I}_2} > r_{\text{Br}_2} > r_{\text{Cl}_2}$$

⇒ forces + importantes sur I_2 que sur Br_2
 Br_2 — Cl_2

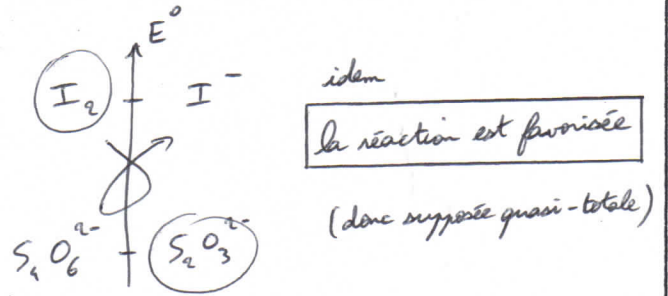
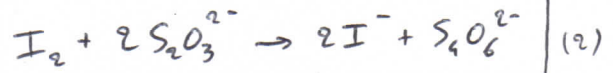
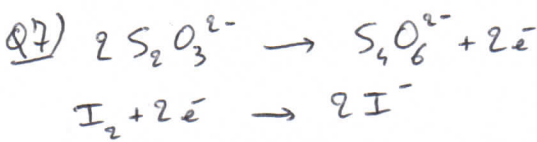
⇒ Cl_2 gazeux
 Br_2 liquide
 I_2 solide

2) Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B :

2-1) Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale :



⇒ la réaction est favorisée
(donc supposée quasi-totale)



Q8) * $n_{\text{I}_2 \text{ dosé}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ introduit à l'équivalence
 $f(2) = \frac{1}{2} CV' = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

* $f(1) : n_{\text{I}_2 \text{ dosé}} = n_{\text{I}_2 \text{ formé par (1)}}$
 $= n_{\text{ClO}^- \text{ qui a réagi}}$
 $= C_{\text{ClO}^- \text{ fille}} V_E$

$$\Rightarrow C_{\text{ClO}^- \text{ fille}} = \frac{CV'}{2V_E} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

* Avant la dilution, dans la solution mère :

$$C_{\text{ClO}^- \text{ commerciale}} = C_{\text{ClO}^- \text{ fille}} \times \frac{V_F}{V_0}$$

$$C_{\text{ClO}^- \text{ commerciale}} = \frac{CV'V_F}{2V_EV_0} = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2-2) Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B :

Q9) * Dans tous les cas : $V_{\text{total}} = 30 \text{ mL}$

$$* [\text{ClO}^-]_0 = C_{\text{ClO}^- \text{ commerciale}} \frac{V_i}{V_{\text{total}}} \quad (\text{dilution})$$

avec $V_1 = 3,0 \text{ mL}$; $V_2 = 6,0 \text{ mL}$; $V_3 = 9,0 \text{ mL}$;
 $V_4 = 12,0 \text{ mL}$

$$* [\text{ClO}^-]_{0 \text{ cas } 1} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{ClO}^-]_{0 \text{ cas } 2} = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{ClO}^-]_{0 \text{ cas } 3} = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{ClO}^-]_{0 \text{ cas } 4} = 3,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans tous les cas : $\boxed{[\text{ClO}^-]_0 \gg [\text{E127}]_0}$
 $\approx 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

On a réalisé une dégénérescence de l'ordre.

$$v \approx k [\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta = k_{\text{app}} [\text{E127}]^\alpha = v$$

avec $\boxed{k_{\text{app}} = k [\text{ClO}^-]^\beta}$

Q10) $v = \frac{1}{V_{\text{E127}}} \frac{d[\text{E127}]}{dt} = \frac{1}{-1} \frac{d[\text{E127}]}{dt}$
 $= k_{\text{app}} [\text{E127}]^\alpha$

$$\Rightarrow - \frac{d[\text{E127}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{E127}]$$

$$\frac{d[\text{E127}]}{[\text{E127}]} = -k_{\text{app}} dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{E127}]}{[\text{E127}]_0} = -k_{\text{app}} t$$

$$\boxed{[\text{E127}] = [\text{E127}]_0 e^{-k_{\text{app}} t}}$$

Q11) $v = - \frac{d[\text{E127}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{E127}]^2$

$$\Rightarrow - \frac{d[\text{E127}]}{[\text{E127}]^2} = k_{\text{app}} dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[\text{E127}]} = \frac{1}{[\text{E127}]_0} + k_{\text{app}} t$$

$$\boxed{[\text{E127}] = \frac{1}{\frac{1}{[\text{E127}]_0} + k_{\text{app}} t}}$$

Q12) La 1^{ère} courbe semble être une droite (points alignés, R^2 proche de 1).

$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{E127}]}{[\text{E127}]_0} = -2,20 \cdot 10^{-3} t$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha = 1} \quad (\text{cf Q10})$$

On identifie $\rightarrow \boxed{k_{\text{app}}^{(1)} = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$

Q13) * $\frac{k_{\text{app}}^{(1)}}{[\text{ClO}^-]_0^{(1)}} = \frac{2,20 \cdot 10^{-3}}{0,0800} = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$\frac{k_{\text{app}}^{(2)}}{[\text{ClO}^-]_0^{(2)}} = \frac{4,40 \cdot 10^{-3}}{0,160} = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_{\text{app}}^{(3)}}{[\text{ClO}^-]_0^{(3)}} = \frac{6,60 \cdot 10^{-3}}{0,240} = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_{\text{app}}^{(4)}}{[\text{ClO}^-]_0^{(4)}} = \frac{8,80 \cdot 10^{-3}}{0,320} = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{k_{\text{app}}}{[\text{ClO}^-]_0} = c \cdot t^{-\beta}$$

* or $k = c \cdot t^{-\beta} = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{ClO}^-]_0} t^\beta$

$$\Rightarrow \boxed{\beta = 1}$$

et $k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{ClO}^-]_0} = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = k$

PREMIER PROBLEME :

Autour des dérivés halogénés (d'après banque PT 2016)

3) Etude du procédé Deacon :3-1) Influence de la température sur l'équilibre :Q14) variance $V = X - Y$ avec $X =$ nombre de variables intensives

$$= 6 \quad (P, T, \pi_{\text{HCl}}, \pi_{\text{O}_2}, \pi_{\text{Cl}_2}, \pi_{\text{H}_2\text{O}})$$

et $Y =$ nombre de relations entre ces variables

$$= 4 : K^\circ(T) = Q$$

$$\sum_i \pi_i = 1$$

$$\pi_{\text{HCl}} = 4 \pi_{\text{O}_2}$$

$$\pi_{\text{Cl}_2} = \pi_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Rightarrow V = 6 - 4$$

$$\Rightarrow$$

$$\boxed{V = 2}$$

$$\boxed{\text{Q15)} \quad \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 0}$$

car $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})$ sont les états standard de référence pour l'oxygène et le chlore à 298 K.

De plus, on néglige l'influence de T sur $\Delta_f H^\circ$.

$$\begin{aligned} \text{Q16)} \quad \Delta_r H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \\ &\quad - 4 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= -2 \times 242 + 4 \times 92 \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = -116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

* loi de Van't Hoff : une élévation de température à pression et composition constantes d'un système à l'équilibre entraîne un déplacement

ou une rupture d'équilibre dans le sens endothermique ($\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ relation de Van't Hoff)

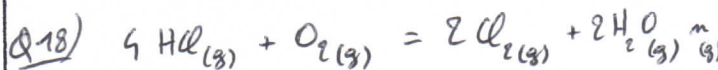
* ici, $\Delta_r H^\circ < 0$, donc l'évolution est endothermique dans le sens 2.

* $V = 2$, donc on peut fixer librement P et T sans rompre l'équilibre.

* En conclusion, une élévation de température va déplacer l'équilibre dans le sens indirect, K° va diminuer.

* On a donc intérêt à travailler à basse température pour favoriser la synthèse de Cl_2 sous contrôle thermodynamique.

Q17) Toutefois, on préfère industriellement travailler sous contrôle cinétique (donc à haute température) pour aller plus vite!

3-2) Choix de la température d'équilibre :

$$\text{EI} \quad 4,0 \quad 1,0$$

$$t \quad 4,0(1-t) \quad 1,0(1-t) \quad 2t \quad 2t \quad 5,0-t$$

$$\text{final} \quad 2,0 \quad 0,50 \quad 1,0 \quad 1,0 \quad 4,50$$

($t=0,50$)

$$n_{\text{HCl}} = 2,0 \text{ mol} \quad n_{\text{Cl}_2} = 1,0 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,50 \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Q19)} \quad Q_n &= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{Cl}_2}^2 P^\circ}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2} P^\circ} = \frac{\pi_{\text{H}_2\text{O}}^2 \pi_{\text{Cl}_2}^2 P^{\frac{2}{2}} P^{\frac{2}{2}} P^\circ}{(\pi_{\text{HCl}} P)^4 \pi_{\text{O}_2} P} \\ &= \frac{\left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{tot}}(\text{g})}\right)^2 \left(\frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{tot}}(\text{g})}\right)^2 P^\circ}{\left(\frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{tot}}(\text{g})}\right)^4 \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{tot}}(\text{g})} P} \\ &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{Cl}_2}^2 n_{\text{tot}}(\text{g}) P^\circ}{n_{\text{HCl}}^4 n_{\text{O}_2} P} \end{aligned}$$

ou $Q_{eq} = K^{\circ}(T)$

$$\Rightarrow K^{\circ}(T_f) = \frac{1,0^2 \cdot 1,0^2 \cdot 4,50}{2,0^4 \cdot 0,50} \cdot \frac{1}{1,0} = \frac{4,5}{8}$$

$$K^{\circ}(T_f) = \frac{9}{16} = 5,6 \cdot 10^{-1}$$

Q20) relation de Van't Hoff: $\frac{d \ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$

$$\Rightarrow \int_{\ln K^{\circ}(T')}^{\ln K^{\circ}(T_f)} d \ln K^{\circ} = \int_{T'}^{T_f} \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \ln K^{\circ}(T_f) - \ln K^{\circ}(T') = - \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T'} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T'} - \frac{1}{T_f} = \frac{R}{\Delta_r H^{\circ}} \ln \frac{K^{\circ}(T_f)}{K^{\circ}(T')}$$

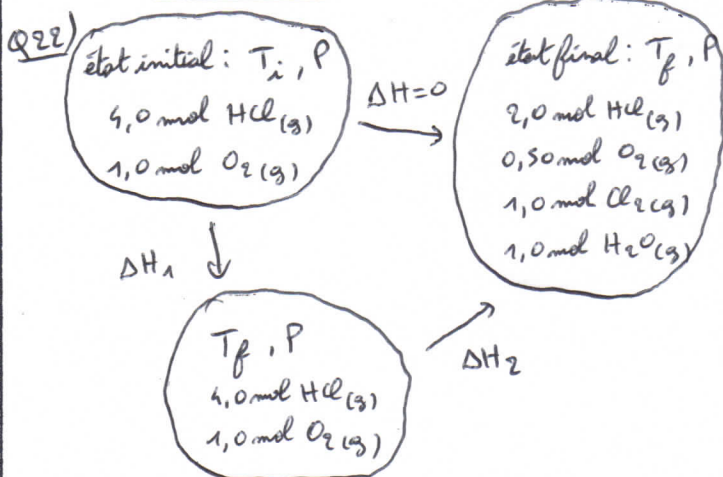
$$T_f = \frac{1}{\frac{1}{T'} - \frac{R}{\Delta_r H^{\circ}} \ln \frac{K^{\circ}(T_f)}{K^{\circ}(T')}} = 9,0 \cdot 10^2 \text{ K}$$

3-3) Choix de la température initiale:

Q21) * évolution isobare $\Rightarrow \Delta H = Q_p$ (de l'extérieur)

* réacteur calorifugé \Rightarrow évolution adiabatique $\Rightarrow Q = 0$

$$\Rightarrow \Delta H = 0$$



On imagine un chemin fictif qui nous permet de déterminer T_i .

On utilise le fait que l'enthalpie est une fonction d'état: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$$\Delta H_1 = 4,0 C_{p,m}^{\circ}(\text{HCl}_{(g)}) (T_f - T_i) + 1,0 C_{p,m}^{\circ}(\text{O}_2_{(g)}) (T_f - T_i)$$

$$\Delta H_2 = \Delta_r H^{\circ} \cdot \xi \quad \xi = 1,0 \text{ l}$$

↑
avancement

$$\Rightarrow \left[4 C_{p,m}^{\circ}(\text{HCl}_{(g)}) + C_{p,m}^{\circ}(\text{O}_2_{(g)}) \right] (T_f - T_i) + \Delta_r H^{\circ} \xi = 0$$

$$\Rightarrow T_i = T_f + \frac{\Delta_r H^{\circ} \cdot \xi}{4 C_{p,m}^{\circ}(\text{HCl}_{(g)}) + C_{p,m}^{\circ}(\text{O}_2_{(g)})}$$

$$T_i = 9,0 \cdot 10^2 + \frac{-116 \cdot 10^3 \times 0,50}{4 \times 29 + 29}$$

$$= 9,0 \cdot 10^2 - \frac{116 \cdot 10^3 \times 0,50}{5 \times 29}$$

$$= 9,0 \cdot 10^2 - \frac{4 \cdot 10^3 \times 0,50}{5}$$

$$\Rightarrow T_i = 5,0 \cdot 10^2 \text{ K}$$

3-4) Optimisation du procédé chimique:

Q23) cf Q19): $Q_n = \frac{n_3^2 n_4^2 n_{tot}}{n_1^4 n_2} \frac{P^{\circ}}{P}$

Q24) $Q_n = Q_{eq} = K^{\circ}(T)$ à l'équilibre

Q25) Si $P \uparrow$, $\frac{1}{P} \downarrow$, $Q_n \downarrow$, Q_n diminue

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q_n = RT \ln \frac{Q_n}{K^{\circ}} < 0$$

(car $Q_n \downarrow$ donc $Q_n < K^{\circ}$)

\Rightarrow évolution dans le sens direct

Pg: OK loi de Le Chatelier: une élévation de pression à température et composition constantes d'un système à l'équilibre entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens qui s'accompagne d'une diminution de la quantité de gaz, ici le sens 1 car $\sum_i \nu_i = 2 + 2 - 4 - 1 = -1 < 0$.

Q26) La pression choisie est égale à la pression atmosphérique car:

- * installation plus simple!
- * " plus économique!
- * " moins dangereuse!
- * au final, ça doit coûter moins cher, et on préfère "jouer" sur d'autres paramètres pour favoriser la synthèse.

Q27) On ajoute $N_2 \Rightarrow n_{\text{tot}} = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5$

$\Rightarrow Q_p \uparrow \Rightarrow Q_p \text{ augmente}$

\Rightarrow évolution dans le sens indirect

Q28) Pour favoriser la synthèse de O_2 (sens direct), on avait donc intérêt à travailler avec O_2 pur.

Toutefois, lors de la synthèse industrielle, on utilise de l'air car:

- * le coût est moins élevé!
- * c'est moins dangereux de manipuler de l'air que du O_2 pur.

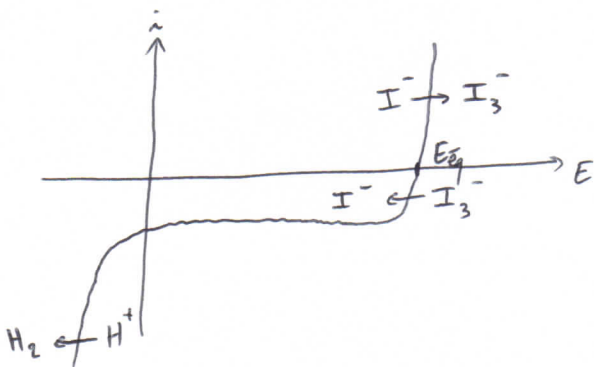
PREMIER PROBLEME:

Antom des dérivés halogénés (d'après banque PT 2016)

4) Dosage des ions cuivre (II) dans une bouilliebordelaise par iodométrie:4-1) Etude préalable au dosage: analyse d'une
combe intensité - potentiel:

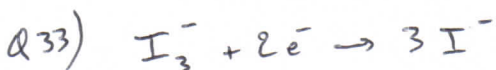
- Q29)
- ①: contre-électrode
 - ②: électrode de travail
 - ③: électrode de référence
 - ④: milliampèremètre
 - ⑤: générateur de tension variable
 - ⑥: millivoltmètre

Q30)



Q31) I_3^- / I^- est rapide sur électrode de Pt car l'électrode est parcourue par une forte intensité pour des valeurs de E voisines de E_{eq} .

Q32) C'est le palier de diffusion de I_3^- .



$$E_{eq} = E^{\circ}(I_3^- / I^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

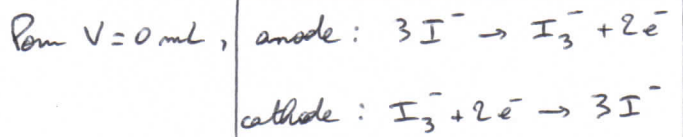
$$E_{eq} = 0,54 + 0,03 \log \frac{1,00 \cdot 10^{-2}}{1,00^3}$$

$$E_{eq} = 0,48 \text{ V}$$

4-2) Dosage potentiométrique des ions cuivre (II)

dans la bouillie bordelaise:

Q34) $i_a = +1 \mu\text{A} > 0$
 $i_c = -1 \mu\text{A} < 0$



cf annexe pour lecture graphique:

$$\Delta E_{V=0 \text{ mL}} = 0$$

$$\Delta E_{V=0 \text{ mL}} \approx 0,004 \text{ V} \quad (\text{incertitudes énormes!})$$

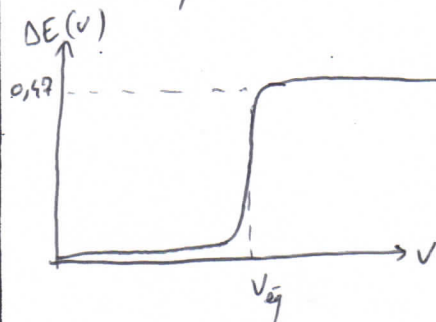
Q35) $\Delta E_{V \leq V_{eq}}$ reste faible mais augmente quand V augmente.

* Quand il n'y a plus de I_3^- , soit à l'équivalence, la réduction cathodique devient:



ΔE augmente brusquement et vaut

$$\Delta E_{V > V_{eq}} \approx 0,47 \text{ V}$$



Q36) $m_{I_3^- \text{ dosé}} = \frac{1}{2} m_{S_2O_3^{2-}}$ à l'équivalence
 $= \frac{1}{2} C V_{eq} = \frac{1}{2} 1,00 \cdot 10^{-1} 10,0 \cdot 10^{-3}$
 $= 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

* I^- est en excès par rapport à Cu^{2+} (à vérifier + tard)

$$\Rightarrow m_{Cu^{2+} \text{ dans } V_s} = 2 m_{I_3^- \text{ dosé}}$$

$$= C V_{eq} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$* \text{Eq: } m_{\text{I}^- \text{ introduit}} = CV = 2,00 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$> \frac{5}{2} m_{\text{Cu}^{2+} \text{ dans } V_S} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

⇒ I⁻ était bien en excès.

$$* m_{\text{Cu}^{2+} \text{ dans } 1L} = \frac{V_{\text{fiel}}}{V_S} m_{\text{Cu}^{2+} \text{ dans } V_S}$$

$$= \frac{V_{\text{fiel}}}{V_S} C V_{\text{eq}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$* m_{\text{Cu}^{2+}} = m_{\text{Cu}^{2+} \text{ dans } 1L} \times M_{\text{Cu}} = \frac{C V_{\text{eq}} V_{\text{fiel}}}{V_S} M_{\text{Cu}}$$

$$* w = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{m_{\text{bouillie}}} = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{m}$$

$$w = \frac{C V_{\text{eq}} V_{\text{fiel}} M_{\text{Cu}}}{V_S m}$$

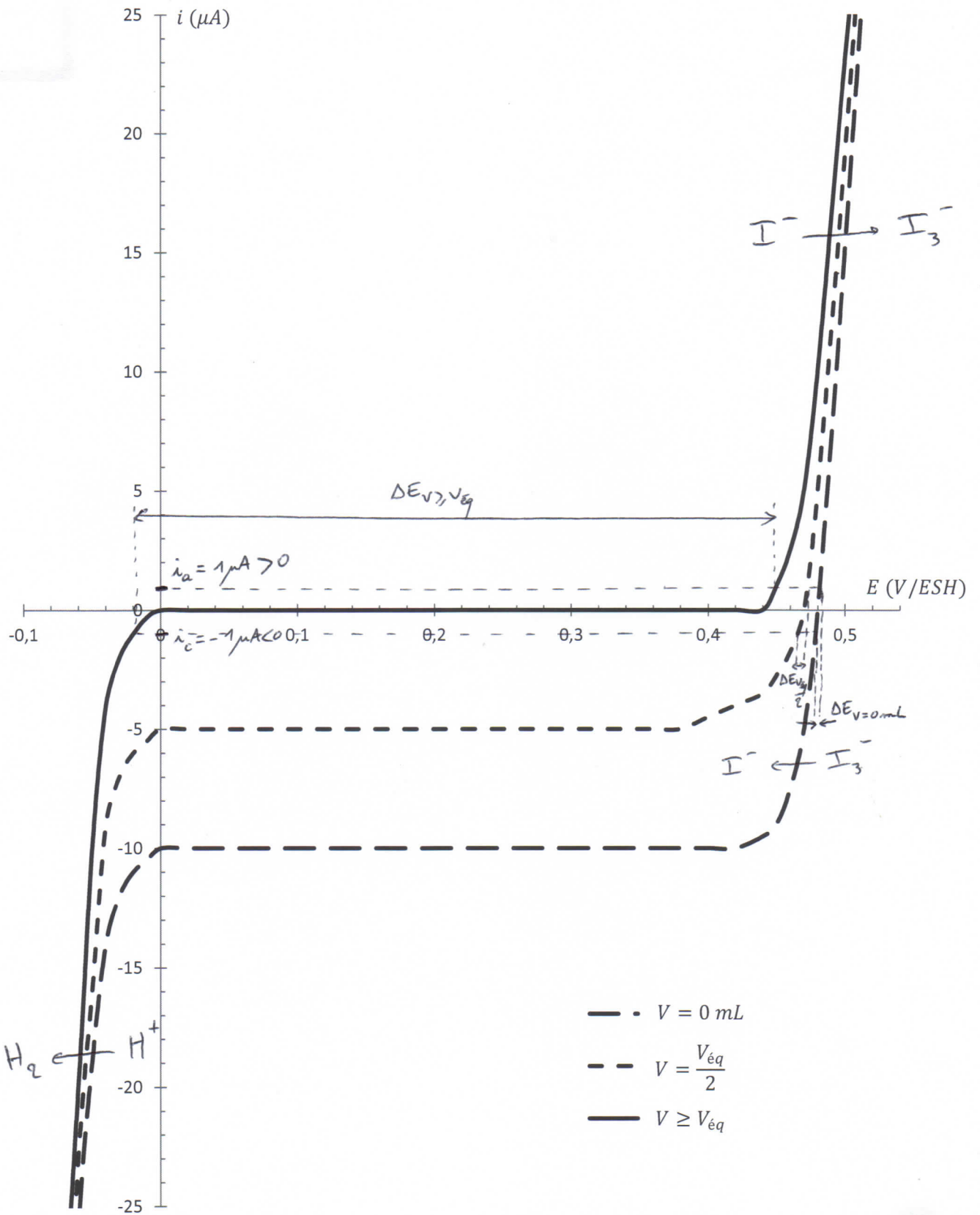
$$w = \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 10,0 \times 1,00 \times 63,5}{20,0 \times 15,9}$$

$$= 5,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{63,5}{15,9} \approx 5,00 \cdot 10^{-2} \times 4,00$$

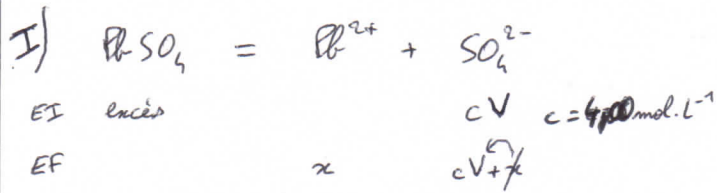
$$= 2,00 \cdot 10^{-1} = 20,0 \%$$

⇒ $w = 20,0 \%$ conforme à l'étiquette!
("20%")

ANNEXE



DEUXIEME PROBLEME : Accumulateurs (d'après CCP TSI)



solubilité $\Delta = \frac{x}{V}$

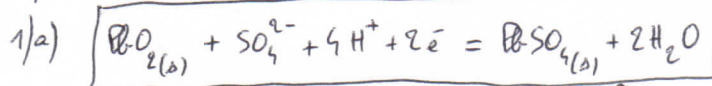
$K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = \Delta c$

$\Rightarrow \Delta = [Pb^{2+}] = \frac{K_s}{c} = \frac{1,58 \cdot 10^{-8}}{4,00} = 3,95 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

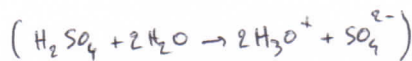
$[Pb^{2+}] = 3,95 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1} < 4,00 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$[Pb^{2+}]$ "faible" $\Rightarrow PbSO_4$ est pratiquement insoluble dans la solution d'acide sulfurique.

II) Période de décharge :

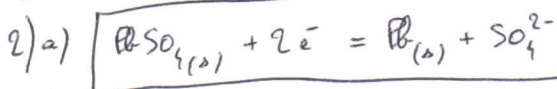


1/b) $E_1 = E^\circ_{PbO_2/PbSO_4} + \frac{0,06}{2} \log \frac{h^4 [SO_4^{2-}] \times 1}{PbSO_{4(s)} \times 1 \times c^5}$ (Nernst)
 or $[SO_4^{2-}] = c$ et $h = [H_3O^+] = 2c$



$\Rightarrow E_1 = E^\circ + 0,03 \log((2c)^4 c)$

$E_1 = E^\circ_{PbO_2/PbSO_4} + 0,03 \log(16c^5) = 1,82 V$



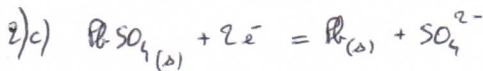
2/b) $Pb^{2+} + 2e^- = Pb_{(s)} \quad \Delta_r G_1^\circ = -2F E^\circ_{Pb^{2+}/Pb}$
 $PbSO_{4(s)} = Pb^{2+} + SO_4^{2-} \quad \Delta_r G_2^\circ = -RT \ln K_s$
 $PbSO_{4(s)} + 2e^- = Pb_{(s)} + SO_4^{2-} \quad \Delta_r G_3^\circ = -2F E^\circ_{PbSO_4/Pb}$

(3) = (1) + (2) $\Rightarrow \Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$

$\Rightarrow -2F E^\circ_{PbSO_4/Pb} = -2F E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} - RT \ln K_s$

$E^\circ_{PbSO_4/Pb} = E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{RT}{2F} \ln K_s$

$E^\circ_{PbSO_4/Pb} = E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} + 0,03 \log K_s = -0,36 V$



$E_2 = E^\circ_{PbSO_4/Pb} + \frac{0,06}{2} \log \frac{c}{[SO_4^{2-}]}$ (formule de Nernst) (activités solides = 1)

$E_2 = E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} + 0,03 \log K_s - 0,03 \log c = -0,38 V$

3/a) $E_1 > E_2 \Rightarrow$ la demi-pile 1 est l'électrode positive et la demi-pile 2 est l'électrode négative.

3/b) fem $e = E_1 - E_2$

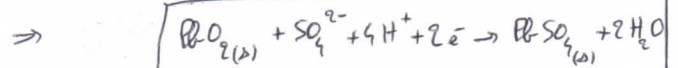
$e = c^{\frac{6}{2}} + 0,03 \log c^5 + 0,03 \log c = c^{\frac{6}{2}} + 0,18 \log c$

\Rightarrow la fem dépend de c

3/c) Dans un circuit, les e^- circulent de la borne négative vers la borne positive de la pile :



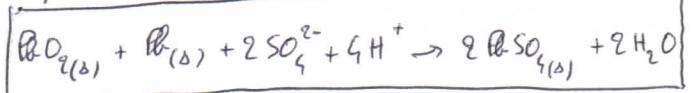
* à la borne \oplus (demi-pile 1), il y a donc consommation d' e^- , on a donc une réduction. C'est la cathode.



* à la borne \ominus (demi-pile 2), il y a donc production d' e^- , on a une oxydation. C'est l'anode.



L'équation de la réaction est donc :



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

$n_{PbO_2} = \frac{m_{e^-}}{2} \Rightarrow m_{e^-} = 2 n_{PbO_2} = 2 \frac{m_{PbO_2}}{M_{PbO_2}}$

$m_{e^-} = 2 \times \frac{170}{239,2} = 1,42 \text{ mol}$

La quantité d'électricité qui peut circuler est donc :

$$Q = n_e \cdot \int = 1,42 \times 36500 = 1,37 \cdot 10^5 \text{ C}$$

↑
charge d'1 mol d'e

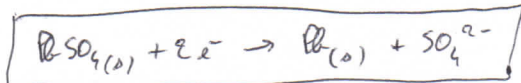
Pour 1 A.h, il peut circuler $q = I \times t = 1 \times 3600 = 3600 \text{ C}$

L'autonomie est donc de $\frac{1,37 \cdot 10^5}{3600} = \boxed{38,1 \text{ A.h}}$

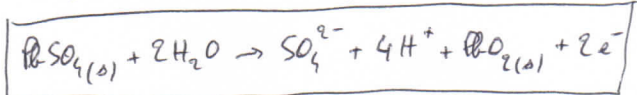
III) Recharge de l'accumulateur :

1) Le générateur externe impose la circulation du courant :

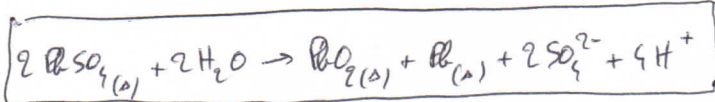
* borne \ominus : des e^- doivent être consommés \Rightarrow réduction



* borne \oplus : des e^- doivent être produits \Rightarrow oxydation



La réaction est donc :



C'est la réaction inverse de la décharge.

2) Pour permettre la réaction de recharge de l'accu, il faut :

* amener la borne \oplus à la valeur du potentiel standard de

$$E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = 1,69 \text{ V} . \text{ Comme } E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V},$$

$$(\lt 1,69 \text{ V})$$

on peut provoquer l'oxydation de l'eau et donc

former du dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$.

* amener la borne \ominus à la valeur du potentiel standard de

$$E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0,36 \text{ V} . \text{ Comme } E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ V},$$

$$(\gt -0,36 \text{ V})$$

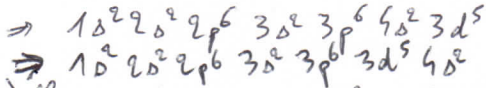
provoquer la réduction de H^+ en dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$.

Il faut être attentif au dégagement de dihydrogène qui est un gaz explosif ; il faut donc ouvrir l'accumulateur pendant sa charge.

TROISIEME PROBLEME: Le manganèse
(d'après centrale NP)

1) L'élément manganèse:

1) $Z=25$ / règles de Hund, Klechkowski, principe de Pauli



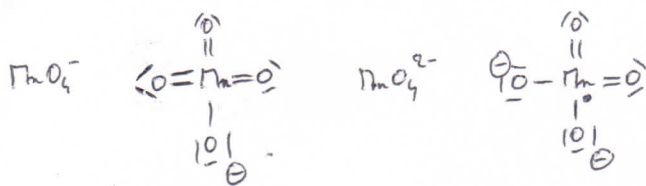
2) Le manganèse est un métal appartenant au groupe des éléments de transition, car la sous-couche $3d$ est en voie de remplissage avec une contenance maximum de $10e^-$.

3) Le manganèse est un métal donc il donne des ions positifs en perdant des e^- . Ses nombres d'oxydation possibles vont de 0 à +VII ($3d^5 4s^2$). A priori, les plus stables sont 0, +II, +VII car ils se terminent en:

- * 0: $3d^5 4s^2 \Rightarrow$ toutes les sous-couches sont pleines ou à moitié pleines.
- * +II: $3d^5 4s^0$
- * +VII: $3p^6 (3d^0 4s^0)$ (structure de gaz rare)

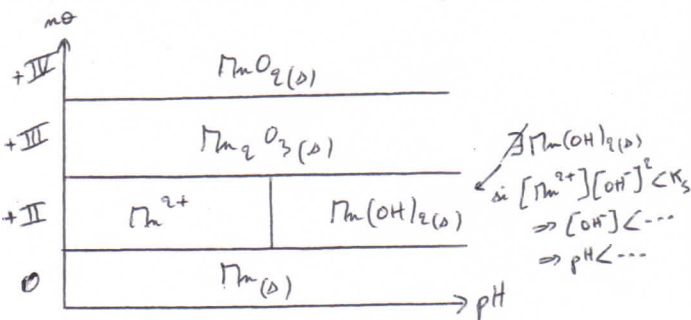
2) Les oxenions manganate et permanganate:

1) structure de Lewis:



(hypervalence de Mn)

2) a) diagramme $m.o. = f(pH)$

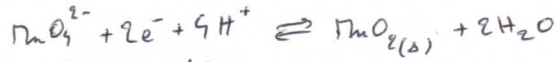


On en déduit les domaines de stabilité sur le diagramme E-pH.

2) b) $m.o. (Mn \text{ ds } MnO_4^{2-}) = +VI$
 $m.o. (Mn \text{ ds } MnO_4^-) = +VII$

* Si ces espèces peuvent exister, on trouvera "au-dessus" de MnO_2 , l'ion manganate MnO_4^{2-} puis l'ion permanganate MnO_4^- .

* Etudions le couple $MnO_4^{2-} / MnO_2(s)$:

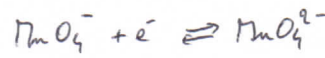


formule de Nernst:

$E = 2,23 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[MnO_4^{2-}][H^+]^4}{1 \text{ mol.l}^{-1}} \right)$

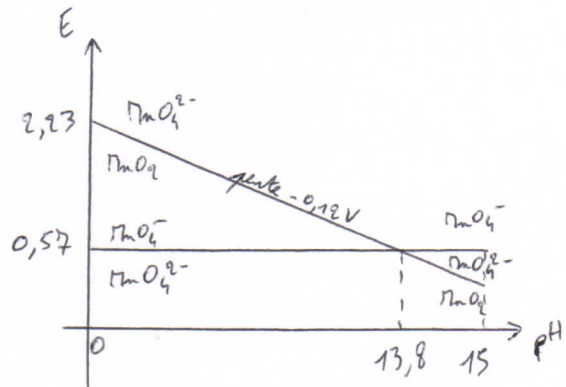
$E = 2,23 - 0,12 \text{ pH}$ en V

* Pour le couple MnO_4^- / MnO_4^{2-}



$E = 0,57 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[MnO_4^-]}{[MnO_4^{2-}]}$ (1 mol.l⁻¹)

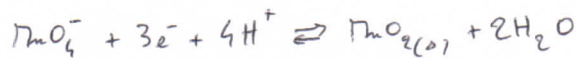
$\Rightarrow E = 0,57 \text{ V}$



$0,57 = 2,23 - 0,12 \text{ pH} \Rightarrow \text{pH} = 13,8$

* On voit que MnO_4^{2-} est dans 2 domaines disjoints pour $\text{pH} < 13,8 \Rightarrow$ il se dissout

* Il faut donc envisager pour $\text{pH} < 13,8$, l'équilibre du couple $MnO_4^- / MnO_2(s)$



$E = E^\circ(MnO_4^- / MnO_2) + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^4}{1 \text{ mol.l}^{-1}} \right)$

$E = E^\circ(MnO_4^- / MnO_2) - 0,08 \text{ pH}$

$1,67 \text{ V}$ (par continuité à $\text{pH} = 13,8$:
 $1,67 - 0,08 \times 13,8 = 0,57$)

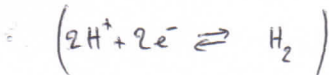
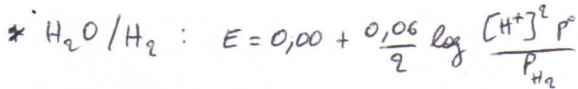
$\Rightarrow E = 1,67 - 0,08 \text{ pH}$



$$E = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} [H^+]^4 \right)$$

avec $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$

$$\rightarrow E = 1,22 - 0,06 \text{ pH}$$

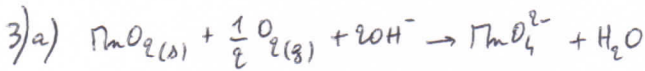


$$P_{H_2} = 0,2 \text{ bar} \Rightarrow E = 0,02 - 0,06 \text{ pH}$$

2)d) * Thermodynamiquement, l'ion permanganate MnO_4^- est instable en solution aqueuse car son domaine de stabilité est disjoint de celui de l'eau \Rightarrow réduction de MnO_4^- et oxydation de H_2O en O_2 .

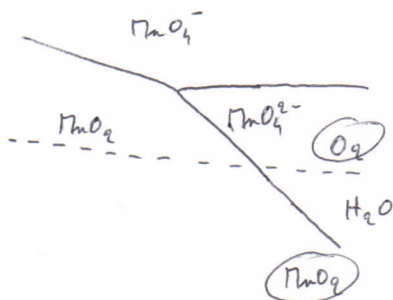
* Cinétiquement, cette réaction est très lente

\rightarrow état métastable



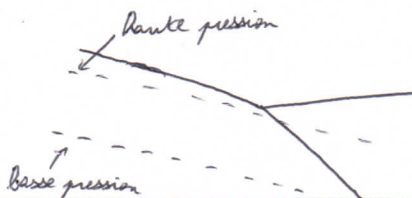
3)b) on voit que $MnO_2(s)$ et $O_2(g)$ ont un domaine commun \Rightarrow la réaction n'est pas favorisée.

3)c) * la forte basicité favorise la réaction



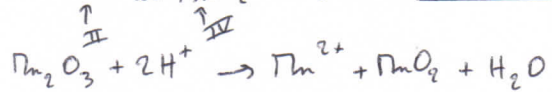
\Rightarrow pas de domaine commun

* les hautes pressions de dioxygène favorisent la réaction

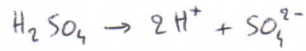


3) La pile Leclanché :

1) * Mn_2O_3 se dismute en milieu acide pour donner l'ion Mn^{2+} et MnO_2 . C'est une dismutation.

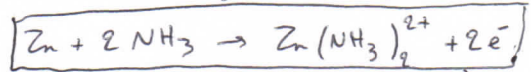


* Les 2 protons H^+ proviennent de H_2SO_4 :



* L'attaque d'un minéral par une solution aqueuse acide s'appelle une lixiviation.

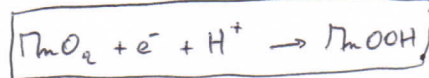
2)a) * L'anode est le siège d'une oxydation



(Zn est un métal réducteur puissant)

$$E^0(Zn(NH_3)_2^{2+}/Zn) < E^0(MnO_2/MnOOH)$$

* A la cathode, il y a réduction du dioxyde de manganèse en $MnOOH$ selon : $E^0(MnO_2/MnOOH) > E^0(Zn(NH_3)_2^{2+}/Zn)$



$$2) b) E^0 = E^0(MnO_2/MnOOH) - E^0(Zn(NH_3)_2^{2+}/Zn) = 1,26 - (-0,83)$$

$$E^0 = 2,15 \text{ V}$$

