

<b>DEVOIR LIBRE n° 4</b>
--------------------------

*L'usage de calculatrices est interdit pour le 1<sup>er</sup> problème, et autorisé pour les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> problèmes.*

**PREMIER PROBLEME :** Autour des dérivés halogénés (d'après banque PT 2016)

*L'usage de calculatrices est interdit pour ce problème.*

*A compléter et à rendre avec la copie : une feuille annexe.*

*On veillera au respect du nombre de chiffres significatifs.*

Des matières plastiques (PVC) aux produits phytosanitaires, des solvants (dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , chloroforme  $\text{CHCl}_3$ ) à l'eau de Javel, les halogènes entrent dans la composition de nombreuses espèces chimiques. Ils apparaissent dans des corps simples sous forme d'ions halogénure (ions chlorure  $\text{Cl}^-$  dans le sel de table, ions fluorure  $\text{F}^-$  dans le dentifrice) ou de dihalogènes.

### 1. Quelques aspects de la chimie des halogènes

Le brome Br est situé dans la 4<sup>ème</sup> période de la classification périodique des éléments, dans la 17<sup>ème</sup> colonne, au-dessous du chlore Cl et au-dessus de l'iode I.

**Q1.** Ecrire la configuration électronique fondamentale de l'iode et identifier ses électrons de valence.

**Q2.** A partir de la position des halogènes dans la classification périodique des éléments, classer les dihalogènes  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$  par ordre de pouvoir oxydant croissant.

**Q3.** A l'aide du tableau ci-dessous, élaborer un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant des dihalogènes.

	$\text{Cl}_{2(\text{aq})}$	$\text{Br}_{2(\text{aq})}$	$\text{I}_{2(\text{aq})}$ (sous forme d'ions $\text{I}_3^-$ en présence d'ions iodure $\text{I}^-$ )
Couleur	Jaune pâle	Orange	Brun
	$(\text{K}^+ + \text{Cl}^-)_{(\text{aq})}$	$(\text{K}^+ + \text{Br}^-)_{(\text{aq})}$	$(\text{K}^+ + \text{I}^-)_{(\text{aq})}$
Couleur	Incolore	Incolore	Incolore

**Q4.** Proposer un schéma de Lewis pour chacune des espèces chimiques suivantes :

- Dichlore  $\text{Cl}_2$
- Acide hypochloreux  $\text{ClOH}$
- Ion triiodure  $\text{I}_3^-$

**Donnée :** Numéro atomique de l'oxygène O  $Z = 8$

A 298 K, le dichlore est un gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide.

**Q5.** Interpréter ces propriétés physiques par l'analyse des forces intermoléculaires.

## 2. Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

L'érythrosine B (E127) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments.

L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

### Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 0,89 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 0,08 \text{ V}$$

### 2.1. Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale

Après avoir introduit un volume  $V_0 = 2,00 \text{ mL}$  de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ )<sub>aq</sub> dans une fiole jaugée de volume  $V_F = 100 \text{ mL}$ , on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

A un volume  $V_E = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ )<sub>aq</sub> à 15% en masse et 5,0 mL d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$  à  $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )<sub>aq</sub> de concentration  $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  : le volume équivalent est égal à  $V^* = 16,0 \text{ mL}$ .

**Q6.** Proposer une équation pour la réaction entre les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  et les ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

**Q7.** Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

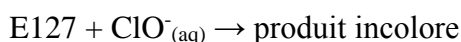
**Q8.** Sachant que les ions iodure et l'acide éthanoïque sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.

### 2.2. Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

On prépare dans quatre béchers les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4
Solution d'hypochlorite de sodium commerciale	3,0 mL	6,0 mL	9,0 mL	12,0 mL
Eau distillée	17,0 mL	14,0 mL	11,0 mL	8,0 mL

A chacune des quatre solutions précédentes, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10,0 mL d'une solution aqueuse d'érythrosine B (E127) de concentration  $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  (la concentration initiale en érythrosine B après mélange vaut donc  $[\text{E127}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ). On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde pour laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. La décoloration de la solution est due à la réaction supposée totale d'équation :



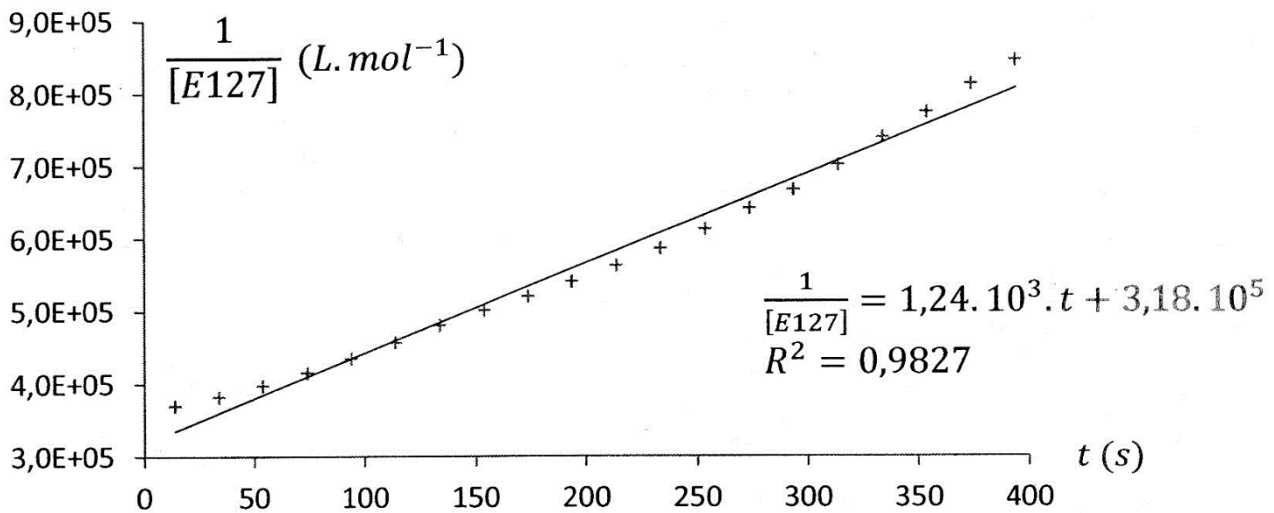
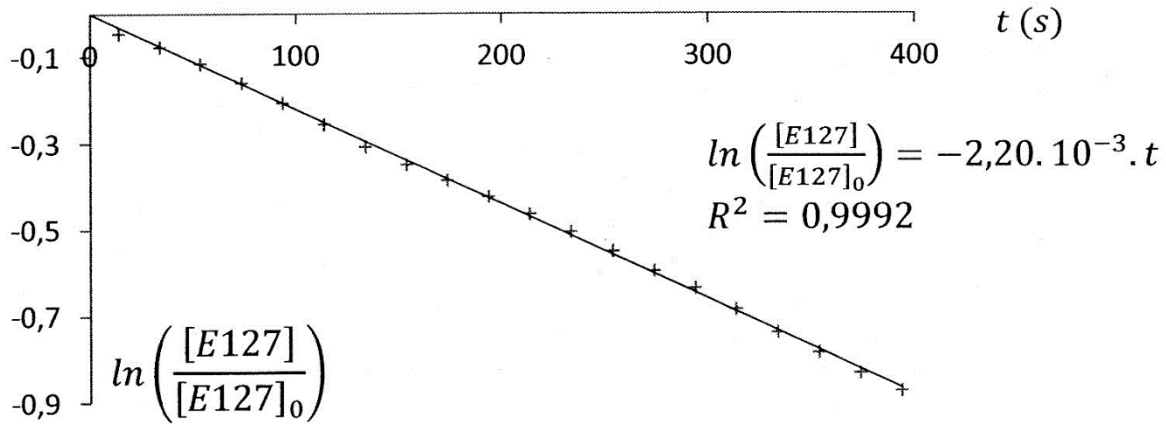
Connaissant le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  de l'érythrosine B à cette longueur d'onde ( $\epsilon = 8,2 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme :  $v = k [\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$

**Q9.** En comparant les concentrations initiales de réactifs, proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note  $k_{app}$  la constante de vitesse apparente.

**Q10.** Dans l'hypothèse où  $\alpha$  est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.

**Q11.** Dans l'hypothèse où  $\alpha$  est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.



**Q12.** A partir des deux courbes précédentes obtenues à partir de la solution n° 1, déterminer la valeur probable de  $\alpha$ . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app}^1$  à 298 K, en précisant l'unité choisie.

On exploite de même les résultats des manipulations 1, 2, 3 et 4.

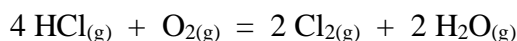
Solution	1	2	3	4
$[ClO^-]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,0800	0,160	0,240	0,320
$k_{app}$ (unité S.I.)	?	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite  $[ClO^-]_0$  égale à  $1,00 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  serait égale à  $2,75 \cdot 10^{-3}$  unités S.I..

**Q13.** Déterminer la valeur de l'ordre partiel  $\beta$  et la valeur de la constante de vitesse  $k$  à 298 K, en précisant l'unité choisie.

### 3. Etude du procédé Deacon

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :



On néglige l'influence de la température sur les enthalpies standard de formation :

	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
Enthalpies standard de formation vers 900 K : $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-92	-242

#### 3.1. Influence de la température sur l'équilibre

Soit un système contenant initialement exclusivement un mélange stoechiométrique de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(g)}$  ( $n_{\text{HCl}}^i = 4,0$  mol) et de dioxygène  $\text{O}_{2(g)}$  ( $n_{\text{O}_2}^i = 1,0$  mol).

**Q14.** En tenant compte du fait que les réactifs sont introduits dans des proportions stoechiométriques et que les produits sont formés dans les mêmes proportions, calculer la variance du système (nombre de degrés de liberté à l'équilibre).

**Q15.** Indiquer les valeurs des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  pour le dioxygène  $\text{O}_{2(g)}$  et pour le dichlore  $\text{Cl}_{2(g)}$ . Justifier la réponse.

**Q16.** Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$ . Indiquer – en justifiant brièvement – l'influence d'une élévation de la température sur la constante d'équilibre.

**Q17.** Expliquer pourquoi choisir, lors de la synthèse industrielle, une température comprise entre 700 K et 900 K plutôt qu'une température proche de 300 K.

#### 3.2. Choix de la température d'équilibre

Dans le système précédent, la pression  $P = 1,0$  bar est maintenue constante. L'équilibre de Deacon étant renversable, on cherche à connaître la température finale  $T_f$  au-dessus de laquelle le taux d'avancement final  $\tau$  est inférieur à 0,50.

**Q18.** Déterminer la composition du système à l'équilibre thermodynamique dans le cas où  $\tau = 0,50$ .

**Q19.** En déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ(T_f)$ , à la température  $T_f$ . Le résultat pourra être présenté sous forme d'une fraction irréductible.

On obtient  $K^\circ(T_f) \approx 5,6 \cdot 10^{-1}$ .

A la température  $T' = 450$  K, la constante d'équilibre  $K^\circ(T')$  est égale à  $3,2 \cdot 10^6$ . On note  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8,3$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

**Q20.** Rappeler la relation de Van't Hoff. Après intégration, exprimer  $T_f$  en fonction de  $K^\circ(T_f)$ ,  $K^\circ(T')$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $R$  et  $T'$ .

On obtient  $T_f = 9,0 \cdot 10^2$  K.

### 3.3. Choix de la température initiale

On cherche à déterminer quelle doit être la température initiale  $T_i$  pour que le système précédent – siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur calorifugé – atteigne la température  $T_f$  une fois l'équilibre thermodynamique établi.

**Q21.** Montrer que la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état d'équilibre thermodynamique s'annule.

On donne les capacités calorifiques molaires standard isobares – pour lesquelles on néglige l'influence de la température.

	HCl <sub>(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>
$C_{p,m}^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	29	29

**Q22.** En détaillant la réponse, exprimer  $T_i$  en fonction de  $T_f$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $C_{p,m}^0$ (HCl<sub>(g)</sub>),  $C_{p,m}^0$ (O<sub>2(g)</sub>) et  $\tau$ .

Déterminer la valeur numérique de  $T_i$  (rappel :  $\frac{116}{29} = 4$ ).

### 3.4. Optimisation du procédé chimique

La température étant imposée, on cherche désormais à déterminer les conditions permettant d'optimiser le procédé Deacon. Pour cela, on considère un système contenant :

- une quantité  $n_1$  de chlorure d'hydrogène HCl<sub>(g)</sub> ;
- une quantité  $n_2$  de dioxygène O<sub>2(g)</sub> ;
- une quantité  $n_3$  de dichlore Cl<sub>2(g)</sub> ;
- une quantité  $n_4$  d'eau H<sub>2O(g)</sub> ;
- une quantité  $n_5$  de diazote N<sub>2(g)</sub>.

On désigne par  $n_{tot}$  la quantité de matière totale.

**Q23.** Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$ ,  $n_{tot}$ ,  $P$  et  $P^\circ$ .

**Q24.** Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction si l'équilibre thermodynamique est initialement établi.

On fait subir au système initialement à l'équilibre thermodynamique une élévation de la pression, à température et composition constantes.

**Q25.** Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

**Q26.** Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à 1,0 bar.

On introduit dans le système initialement à l'équilibre thermodynamique du diazote (gaz inerte) à température et pression constantes.

**Q27.** Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

**Q28.** Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide).

## 4. Dosage des ions cuivre (II) dans une bouillie bordelaise par iodométrie

### 4.1. Etude préalable au dosage : analyse d'une courbe intensité-potentiel

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$$

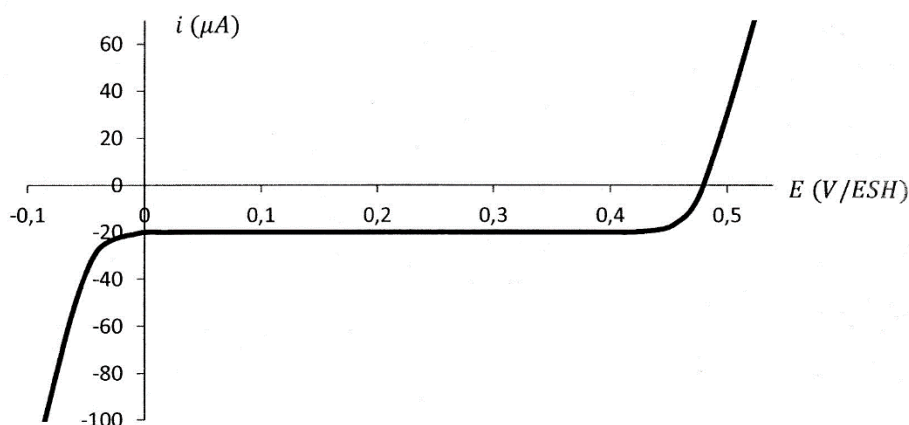
$$E^\circ(\text{I}_{3(\text{aq})}^- / \text{I}_{(\text{aq})}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,23 \text{ V}$$

$$\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

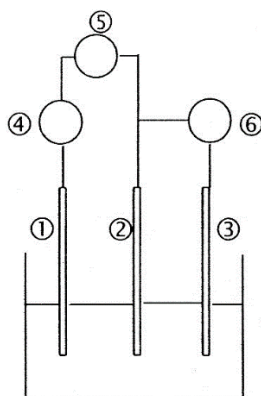
On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

- de l'iodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ )<sub>(aq)</sub> à la concentration  $C_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- du triiodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}_3^-$ )<sub>(aq)</sub> à la concentration  $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Q29.** Pour le montage à trois électrodes représenté ci-dessous, indiquer :

- le nom des électrodes 1, 2 et 3.
- le nom des appareils électriques 4, 5 et 6 reliés aux électrodes.



**Q30.** Reproduire l'allure de la courbe intensité-potentiel. Indiquer sur celle-ci les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.

**Q31.** Préciser – en justifiant brièvement la réponse – si le couple  $\text{I}_{3(\text{aq})}^- / \text{I}_{(\text{aq})}^-$  est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).

**Q32.** Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.

**Q33.** Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.

## 4.2. Dosage potentiométrique des ions cuivre (II) dans la bouillie bordelaise

### Donnée :

Masse molaire du cuivre :  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient 20 % de cuivre (pourcentage massique en cuivre métal).

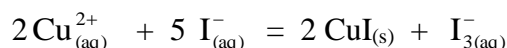
On se propose ici de vérifier la teneur en cuivre de la bouillie bordelaise grâce à un dosage iodométrique suivi par potentiométrie. Pour cela, on exploite le mode opératoire suivant :

**Etape 1 :** On dissout une masse  $m = 15,9 \text{ g}$  de bouillie bordelaise dans de l'acide chlorhydrique concentré ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ )<sub>(aq)</sub>. Après filtration du surnageant sur célite, le volume est ajusté à  $V_{\text{fiolle}} = 1,00 \text{ L}$  par addition d'acide chlorhydrique concentré. On obtient une solution (S) de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ )<sub>(aq)</sub>.

**Etape 2 :** On introduit dans un bécher :

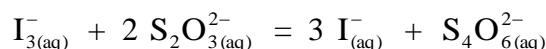
- un volume  $V_S = 20,0 \text{ mL}$  de la solution (S) à doser ;
- un volume  $V_{\text{eau}} = 30 \text{ mL}$  d'eau distillée ;
- un volume  $V_{\text{KI}} = 50 \text{ mL}$  d'iodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ )<sub>(aq)</sub> de concentration  $2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les ions cuivre (II)  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  réagissent alors avec les ions iodure  $\text{I}_{(\text{aq})}^-$  selon la réaction d'équation :



**Etape 3 :** On introduit dans le bécher deux électrodes de platine dans lesquelles on impose la circulation d'un courant très faible de l'ordre de  $1 \mu\text{A}$ . A l'une des électrodes se produit une oxydation, à l'autre une réduction.

On titre alors les ions triiodure  $\text{I}_{3(\text{aq})}^-$  par une solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )<sub>(aq)</sub> de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  selon la réaction d'équation :



On cherche à exploiter les allures des courbes intensité-potential représentées **en annexe** pour prévoir l'évolution de la différence de potentiel  $\Delta E$  entre les deux électrodes de platine en fonction du volume  $V$  de solution titrante ajouté. On note  $V_{\text{éq}}$  le volume équivalent.

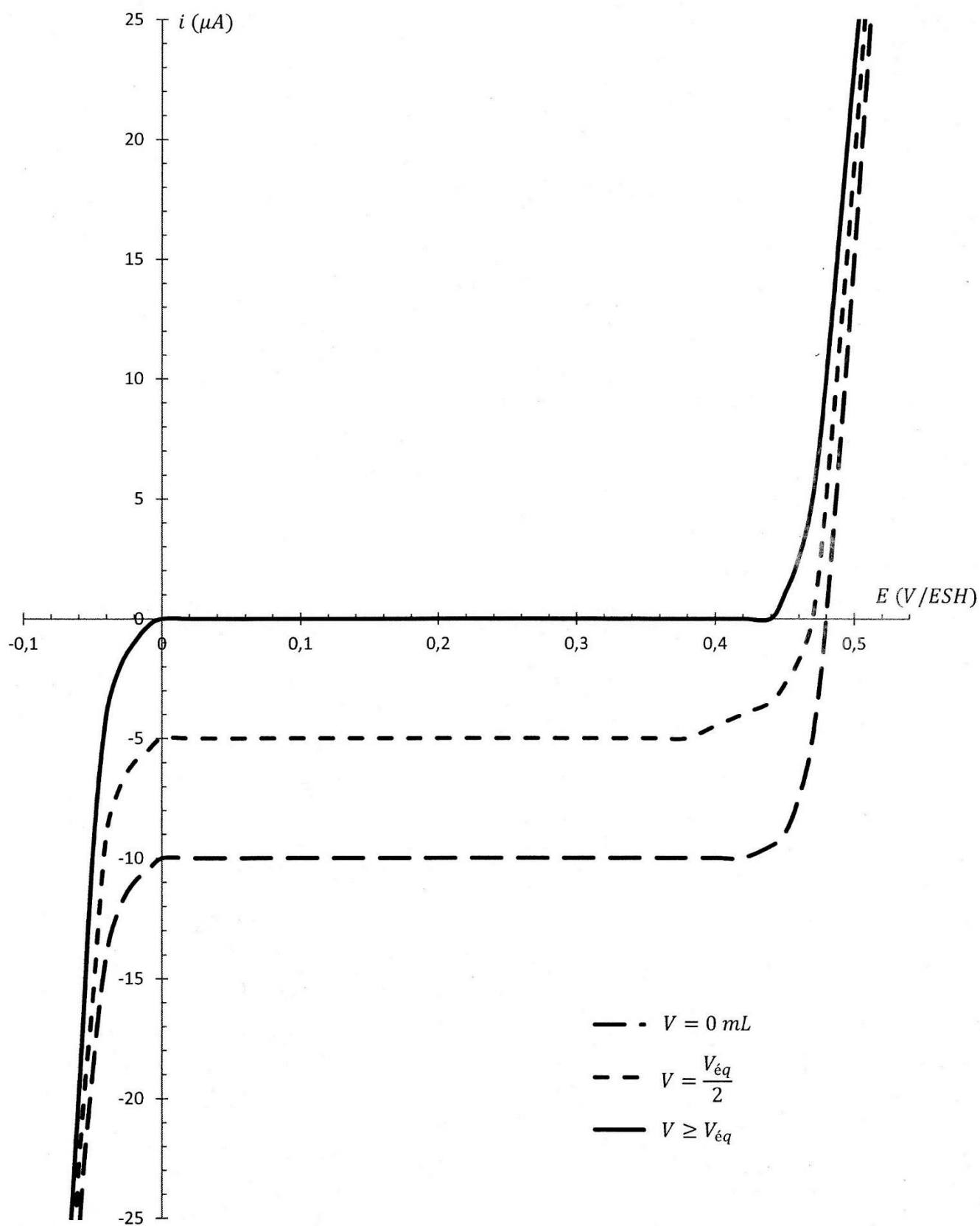
**Q34.** Pour  $V = 0 \text{ mL}$ , en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potential, représenter en annexe l'intensité du courant anodique  $i_a$  et l'intensité du courant cathodique  $i_c$  ; en déduire les équations des demi-réactions d'oxydoréduction intervenant à l'anode et à la cathode. Estimer alors une valeur approchée de  $\Delta E_{V=0\text{mL}}$ .

**Q35.** En procédant de même, prévoir des valeurs approchées pour  $\Delta E_{V \leq V_{\text{éq}}}$  et  $\Delta E_{V \geq V_{\text{éq}}}$  et tracer l'allure de la courbe  $\Delta E = f(V)$ .

A partir de la courbe  $\Delta E = f(V)$ , on obtient un volume équivalent  $V_{\text{éq}} = 10,0 \text{ mL}$ .

**Q36.** Déterminer le pourcentage massique  $w$  en cuivre dans la bouillie bordelaise et confronter le résultat à l'indication de l'étiquette (donnée :  $\frac{63,5}{15,9} \approx 4,00$ ).

ANNEXE





## DEUXIEME PROBLEME : Accumulateurs (d'après CCP TSI)

L'usage de calculatrices est autorisé pour ce problème.

Données :

$$1 \text{ faraday} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\text{On prendra } \frac{R T}{F} \ln(x) \approx 0,06 \log(x) \text{ en volts à } 298 \text{ K}$$

$$\text{Produit de solubilité de } \text{PbSO}_{4(s)} \text{ à } 298 \text{ K} : K_S = 1,58 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{Masse molaire de } \text{PbO}_2 : M(\text{PbO}_2) = 239,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

L'acide sulfurique sera assimilé à un diacide fort, on peut donc l'écrire ( $2 \text{ H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ).

Potentiels standard à pH = 0 et à 298 K :

Couple	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})$
$E^\circ$ (V)	0,00	1,23	1,69	- 0,13

On assimilera activité et concentration bien que la solution d'acide sulfurique ne soit pas diluée.

La température est constante et toujours égale à 298 K.

Parmi les utilisations du plomb, la fabrication des accumulateurs est l'une des plus importantes.

La demi-pile 1 contient du dioxyde de plomb solide  $\text{PbO}_2$  et du sulfate de plomb solide  $\text{PbSO}_4$  déposés sur une grille de plomb Pb plongeant dans une solution d'acide sulfurique de concentration  $c$  égale à  $4,00 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La demi-pile 2 contient du plomb Pb au contact de sulfate de plomb (II) solide  $\text{PbSO}_4$  et de la solution d'acide sulfurique précédente. Les 2 compartiments de l'accumulateur ne sont pas séparés.

I) Déterminer la concentration en ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution d'acide sulfurique de concentration  $c$  égale à  $4,00 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de sulfate de plomb (II) solide. En déduire que le sulfate de plomb (II) est pratiquement insoluble dans la solution d'acide sulfurique.

### II) Période de décharge : l'accumulateur fonctionne comme une pile

#### 1) Etude de la demi-pile 1

La demi-réaction rédox prépondérante de demi-pile met en jeu le couple  $\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$ .

1.a) Ecrire l'équation de la demi-réaction de la demi-pile 1.

1.b) Exprimer de façon littérale le potentiel  $E_1$  de l'électrode de plomb en fonction du potentiel standard  $E^\circ(\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)})$  et de la concentration  $c$  en acide sulfurique. Calculer  $E_1$ .

#### 2) Etude de la demi-pile 2

La demi-réaction rédox prépondérante de demi-pile met en jeu le couple  $\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}(\text{s})$ .

2.a) Ecrire l'équation de la demi-réaction de la demi-pile 2.

2.b) Exprimer de façon littérale le potentiel standard  $E^\circ(\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}(\text{s}))$  en fonction du potentiel standard  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s}))$ , du produit de solubilité  $K_S$  de  $\text{PbSO}_{4(s)}$ . Calculer sa valeur numérique.

2.c) Exprimer de façon littérale le potentiel  $E_2$  de l'électrode de plomb en fonction du potentiel standard  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s}))$ , du produit de solubilité  $K_S$  de  $\text{PbSO}_{4(s)}$  et de la concentration  $c$  en acide sulfurique. Calculer  $E_2$ .

### 3) *Fonctionnement global*

- 3.a) Dédire des questions précédentes les polarités des demi-piles de l'accumulateur.
- 3.b) Montrer que la force électromotrice (f.é.m.) de la pile dépend de la concentration en acide sulfurique.
- 3.c) Ecrire l'équation de la réaction.
- 3.d) L'accumulateur étudié comporte plusieurs plaques recouvertes de dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2$  pour une masse totale de 170 g en dioxyde de plomb. Calculer l'autonomie de l'accumulateur exprimée en ampère-heure (A.h). On rappelle qu'une autonomie de 1 A.h correspond au fonctionnement d'une pile qui délivre une intensité de 1 A pendant une heure.

### III) Recharge de l'accumulateur

On recharge l'accumulateur en connectant son électrode (+) à la borne positive et son électrode (-) à la borne négative d'un générateur de courant continu.

- 1) Ecrire les équations des demi-réactions à chaque électrode ainsi que l'équation-bilan de la réaction se produisant dans l'accumulateur.
- 2) A l'aide des valeurs des potentiels standard des différents couples, justifier la formation possible de gaz aux électrodes au cours de la charge et indiquer leur nature chimique. Quelles précautions faut-il prendre au cours de la charge d'un accumulateur ?

## TROISIEME PROBLEME : Le manganèse (d'après centrale MP)

*L'usage de calculatrices est autorisé pour ce problème.*

*A compléter et à rendre avec la copie : une feuille annexe.*

### 1) L'élément Manganèse

1. Donner la structure électronique fondamentale de l'atome de manganèse.
2. A quel groupe appartient cet élément ? Pourquoi ?
3. Quels sont les degrés d'oxydation accessibles au manganèse ? Quels sont les plus stables a priori ?

### 2) Les oxanions manganate et permanganate

#### 1. Etude structurale

Donner une structure de Lewis de l'ion manganate  $\text{MnO}_4^{2-}$  et de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$ .

#### 2. Stabilité en solution aqueuse

**2.a)** Indiquer sur le diagramme  $E = f(\text{pH})$  simplifié du manganèse (document annexe à rendre avec la copie) les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes :  $\text{Mn}_{(s)}$ ,  $\text{MnO}_{2(s)}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_{3(s)}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .

**2.b)** Ajouter à ce graphe les domaines de prédominance des ions manganate et permanganate en expliquant la démarche suivie et les calculs réalisés. La convention de tracé choisie impose une concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour chaque espèce du manganèse en solution. On se placera dans un domaine de pH allant de 0 à 15.

**2.c)** Tracer sur ce même graphe le diagramme potentiel-pH relatif aux couples de l'eau. On considérera les espèces gazeuses ( $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ ) sous une pression partielle de 0,2 bar.

**2.d)** Les solutions aqueuses de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) sont dites métastables. Commenter cette affirmation.

#### 3. Elaboration du permanganate de potassium

Elle se fait en deux étapes :

- étape 1 : oxydation en présence de potasse (base forte de formule KOH) et par le dioxygène de l'air de la pyrolusite  $\text{MnO}_2$  solide.
- étape 2 : électrolyse de la solution de manganate de potassium ainsi obtenue.

**3.a)** Ecrire l'équation-bilan de la première étape.

**3.b)** Cette réaction est-elle thermodynamiquement favorisée dans le domaine de pH accessible en laboratoire et sous une pression totale de 1 bar ?

**3.c)** La modification de deux facteurs permet d'optimiser les conditions de réaction. Quels sont ces facteurs et comment doit-on les modifier ?

### 3) La pile Leclanché

C'est le moins coûteux et le moins dangereux des générateurs électrochimiques. Elle utilise le système :



constituant ainsi la principale utilisation du dioxyde de manganèse. Cependant, la variété naturelle de  $\text{MnO}_2$  n'est pas de pureté et de structure cristalline adaptées ; elle subit donc un traitement préalable.

#### 1. Purification de $\text{MnO}_2$

Par traitement thermique,  $\text{MnO}_2$  est transformé en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , dont l'attaque acide permet d'obtenir à nouveau du dioxyde de manganèse, purifié.

A l'aide du diagramme  $E = f(\text{pH})$  étudié précédemment, donner l'équation-bilan de l'attaque de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (acide sulfurique), et le nom d'une telle réaction.

#### 2. Etude de la pile

2.a) Quelles réactions se produisent à l'anode et à la cathode lorsque la pile débite ?

2.b) Calculer la f.é.m. standard de cette pile.

#### Données numériques :

- Numéro atomique du manganèse :  $Z = 25$
- Numéro atomique de l'oxygène :  $Z = 8$
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Potentiels standard  $E^\circ$  à  $\text{pH} = 0$  en volts :

$\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{K}^+ / \text{K}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{Zn}$	$\text{MnO}_2 / \text{MnOOH}$
0,57	2,23	1,23	-0,76	-0,44	-2,9	-0,89	1,26

- Couples intervenant dans la pile Leclanché :  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{Zn}$  ;  $\text{MnO}_2 / \text{MnOOH}$
- On prendra  $\frac{R T}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$  à  $25^\circ \text{C}$
- On considérera que l'air est constitué de 80 % de diazote et de 20 % de dioxygène en volume.

# FEUILLE ANNEXE A RENDRE AVEC LE TROISIEME PROBLEME

