



PCSI option PSI
Lycée J.Dautet

2019-2020

Devoir Maison Surveillé n°

*Vendredi 29
mai 2020*

6

Bonjour à toutes et tous,

Voici quelques conseils particuliers pour ce devoir surveillé à la maison

1) Comme je vous le disais jeudi, réservez un créneau de 2 heures, à partir d'aujourd'hui, vendredi, 14h, et avant dimanche 18 h, où vous serez seul si possible dans une pièce ; prévenez votre entourage qu'il ne vous dérange pas pendant ce temps. Mettez-vous en condition de DS, avec vos feuilles de copie, vos feuilles de brouillon et votre trousse, éventuellement votre calculatrice, autorisée pendant ce devoir.

2) Si vous le pouvez bien entendu, imprimez ce sujet. Il y a une feuille avec les deux diagrammes E-pH que vous pouvez compléter et joindre à votre copie. À défaut, affichez-le sur l'écran de votre ordinateur. Puis composez pendant 2 heures montre en main, bien sûr. Rédiger ce travail de 2h en couleur bleue ou noire. Et vous pourrez poursuivre votre devoir dans une autre couleur à l'issue des deux heures si vous le souhaitez.

3) À l'issue des deux heures, il vous faudra produire **un fichier pdf unique** contenant toutes les pages de votre devoir.

- Pour cela, utilisez de préférence un scanner, ou une application pour Smartphone comme *ScannerPro*. Scannez toutes les pages dans l'ordre, en choisissant « rassembler en un pdf unique ». La plupart des pilotes de scanner permettent de faire cela.

- Si vous ne pouvez pas scanner, prenez en photo chaque page (attention à ne pas bouger pour que la photo soit nette) et rassemblez les photos en un pdf unique.

4) Nommez le fichier « ds6_votreprénom.pdf ». Déposez le fichier sur la plateforme « MODDLE » là où vous l'avez récupéré, ou, par défaut, à l'adresse dominique.lecorgne@wanadoo.fr.

Je corrigerai ensuite votre copie en annotant directement le fichier pdf, et je vous la renverrai.

La note ne pourra pas compter dans la moyenne... mais il est très important **pour vous** que vous fassiez ce devoir seul, sans aide, sans document, en temps limité de 2 heures. C'est seulement dans ces conditions que la note que vous aurez vous permettra de faire le point correctement sur vos acquis.

Je vous souhaite un Bon Devoir, puis un très bon week-end, ensoleillé...et prolongé ;
Prenez soin de vous.

Exercice 1 : diagramme E-pH du cuivre

Les céramiques supraconductrices, de formule générale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, figurent parmi les plus étudiées. Ces solides contiennent des anions oxydes, et des cations Y^{3+} , Ba^{2+} , ainsi que des ions Cu^{2+} et Cu^{3+} , en proportions variables.

La figure 1 représente le diagramme potentiel-pH du cuivre, relatif aux espèces $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{CuO}_{(s)}$, $\text{Cu}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{3(s)}$. Le tracé a été effectué pour une concentration égale à 1 mol.L^{-1} pour chaque espèce dissoute de 1 mol.L^{-1} . Certaines données numériques nécessaires au tracé sont fournies en fin d'exercice.

- 1- Attribuer à chacune des espèces son domaine de prédominance ou d'existence (noté **A, B, C, D, E** et **F**).
- 2- Calculer la constante d'équilibre K° correspondant à la verticale d'équation $\text{pH}=4$. Vous écrirez bien la réaction dont vous calculez la constante d'équilibre.
- 3- Tracer, **sur le diagramme** fourni en annexe, la droite représentant les variations du potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en fonction du pH (la pression en O_2 sera prise égale à 1 bar). *Ce n'est pas peine de joindre ce tracé à votre copie, ce n'est pas facile, alors vous utiliserez ce résultat pour répondre à la question suivante.*
- 4- Quelle réaction observe-t-on pour les ions Cu^{3+} , en solution aqueuse, à $\text{pH} = 0$?
- 5- Cette réaction n'est pas observée à froid. Comment interpréter ce phénomène ?

2. Détermination expérimentale de la composition du supraconducteur

La détermination expérimentale de la composition du supraconducteur peut s'effectuer en réalisant deux expériences permettant de doser Cu^{3+} et Cu^{2+} : une quantité connue de supraconducteur est dissoute et un excès d'iodure de potassium est versé dans la solution. Il se forma alors le solide $\text{CuI}_{(s)}$ et du diiode (en solution aqueuse). C'est ensuite le titrage de ce diiode par les ions thiosulfate qui permettra d'établir la composition de la céramique (pourcentage de Cu^{3+} et de Cu^{2+}).

Les couples mis en jeu sont donc :

Dans la réaction (1) : $\text{Cu}^{3+}/\text{CuI}_{(s)}$ et I_2/I^-

Dans la réaction (2) : $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$ et I_2/I^-

6- Proposer une équation de réaction équilibrée pour chacune des deux réactions (1) et (2).

7- Le diiode est alors oxydé par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$: écrire l'équation de cette réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre K° à partir des données du texte. Conclure.

Données :

• Potentiels standard (à pH = 0) :

$E^\circ(Cu^{3+}_{(aq)}/Cu^{2+}_{(aq)}) = 2,3 \text{ V}$; $E^\circ(Cu^{2+}_{(aq)}/Cu^{+}_{(aq)}) = 0,17 \text{ V}$; $E^\circ(Cu_2O_{3(s)}/CuO_{(s)}) = 2,44 \text{ V}$;

$E^\circ(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(I_{2(aq)}/I^{-}_{(aq)}) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

• A 25°C : $(RT/F) \ln x = 0,06 \cdot \text{Log} x$

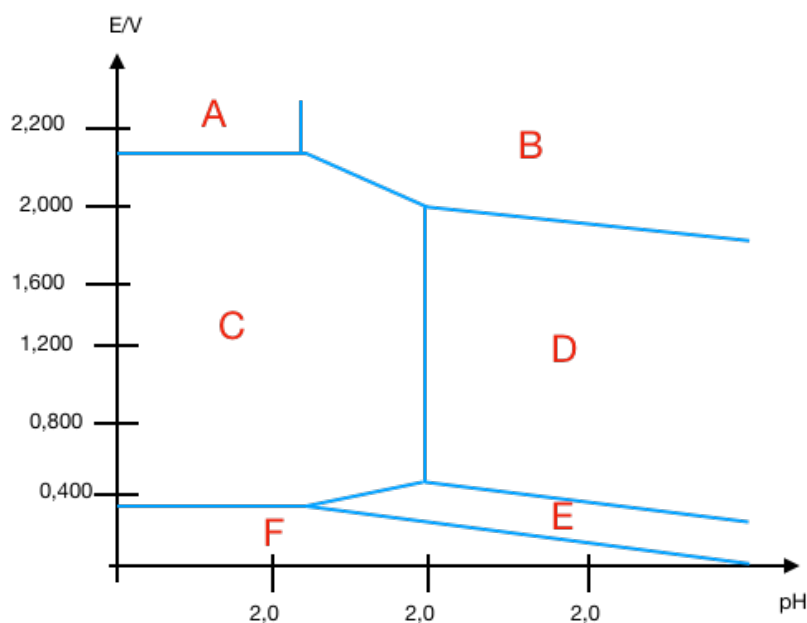


Figure 1 : diagramme potentiel-pH du cuivre

Exercice 2 : alimentation électrique et E-pH du plomb

Compte-tenu de leur forte densité énergétique ($150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), les batteries lithium-ion sont de plus en plus utilisées dans les véhicules électriques. Néanmoins, ces batteries sont encore chères et exposées à un fort risque d'explosion si elles sont rechargées dans de mauvaises conditions.

Mise au point par le Français Gaston Planté en 1859, la batterie au plomb est encore aujourd'hui très compétitive et reste la principale technologie utilisée dans les véhicules thermiques. En effet, elle est capable de fournir un courant crête de grande intensité, nécessaire pour le démarrage électrique des moteurs à combustion interne.

Composition de l'atome de plomb

- 8- Préciser la composition du noyau de l'atome de plomb $^{207}_{82}\text{Pb}$.

Diagramme potentiel-pH du plomb

Le diagramme potentiel-pH, aussi dénommé diagramme *E-pH*, simplifié du plomb, tracé pour une concentration égale à $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pour toute espèce soluble contenant du plomb, est représenté **page 7**.

Les espèces prises en compte sont : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{PbO}_2(\text{s})$, $\text{PbO}(\text{s})$, $\text{HPbO}_2^-(\text{aq})$, $\text{Pb}(\text{s})$ et $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$.

- 9- Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément plomb dans chacune des espèces considérées, puis reproduire sur votre copie ce diagramme *E-pH* du plomb, en associant une espèce à chacun des domaines d'existence ou de prédominance. Le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ est-il compatible avec la quantification de la charge ? Proposer une explication.
- 10- Écrire les demi-équations redox dans lesquelles interviennent les deux couples de l'eau. En supposant toutes les pressions partielles égales à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$, préciser les équations des droites associées au diagramme *E-pH* de l'eau.
- 11- Superposer le diagramme *E-pH* de l'eau au diagramme *E-pH* du plomb. Le plomb est-il stable en solution aqueuse acide ? En solution aqueuse basique ? Si non, écrire l'(es) équation(s) de la (des) réaction(s) chimique(s) qui se produi(sen)t.
- 12- Un échantillon d'oxyde Pb_3O_4 est soumis à l'action d'un acide fort. Que se passe-t-il ? Écrire l'équation de la réaction s'il y a lieu et donner le nom de ce type de réaction.

Solubilité du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique

13- Déterminer, en faisant l'(es) approximation(s) qui s'impose(nt), la solubilité s du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Conclure.

Accumulateur au plomb en fonctionnement générateur = fonctionnement en pile.

Dans ce qui suit, vous pouvez remplacer le mot « accumulateur » par le mot « pile ».

Les couples redox qui interviennent dans l'accumulateur au plomb (**figure 4**) sont

$\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ et $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$.

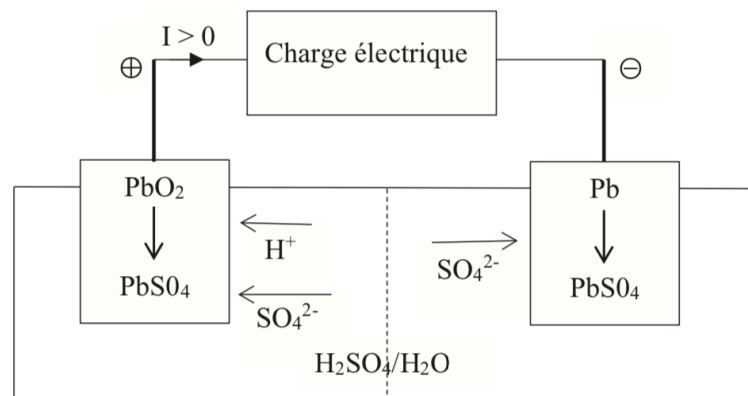


Figure 4 – Accumulateur au plomb

Figure 4 : les flèches indiquent le sens des transformations décrites

14- Écrire les deux demi-réactions chimiques, en fonctionnement générateur (=pile), en précisant celle qui a lieu à l'anode et celle qui a lieu à la cathode. En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur.

15- Exprimer la tension ou force électromotrice (fém) e de cet accumulateur au plomb. Cette fém e dépend-elle du pH ? Si oui, est-il préférable d'utiliser dans l'accumulateur au plomb de l'acide sulfurique très concentré ou non ?

Masse d'une batterie au plomb

On désire réaliser une batterie au plomb pour un tracteur, dont la capacité Q est égale à 180 A.h.

16- Exprimer la masse totale en plomb pur, solide, contenue dans la batterie en fonction de la capacité Q de la batterie, de la constante F de Faraday et de la masse molaire $M(\text{Pb})$ du plomb. Faire l'application numérique.

Toujours autour du plomb

Pour éviter le grippage de certaines pièces métalliques frottantes, on utilise souvent des coussinets anti-friction constitués d'une lame d'acier revêtue d'un matériau à base de plomb. Ce matériau peut être déposé par traitement électrolytique.

Ainsi, une expérience de dépôt conduite dans une solution qui contenait initialement des ions du plomb donne un revêtement lisse et adhérent sur un coussinet d'aire totale $S = 125 \text{ cm}^2$. L'augmentation de la masse du coussinet est de $m = 2,0575 \text{ g}$.

17- Quelle est l'épaisseur moyenne du dépôt de plomb ? (ce calcul nécessite la détermination de la masse volumique du plomb à partir des données cristallographiques disponibles dans les données rassemblées ci-après.

Données (éventuellement à 298 K) :

Masse molaire de Pb : $207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Données cristallographiques de Pb : le plomb cristallise dans la structure cubique à faces centrées et le paramètre de la maille est $a = 495 \text{ pm}$.

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont considérées comme fortes, il s'ionise donc deux fois totalement en solution aqueuse.

Produit de solubilité : $K_s(\text{PbSO}_4(\text{s})) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Potentiels redox :

$E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$.

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

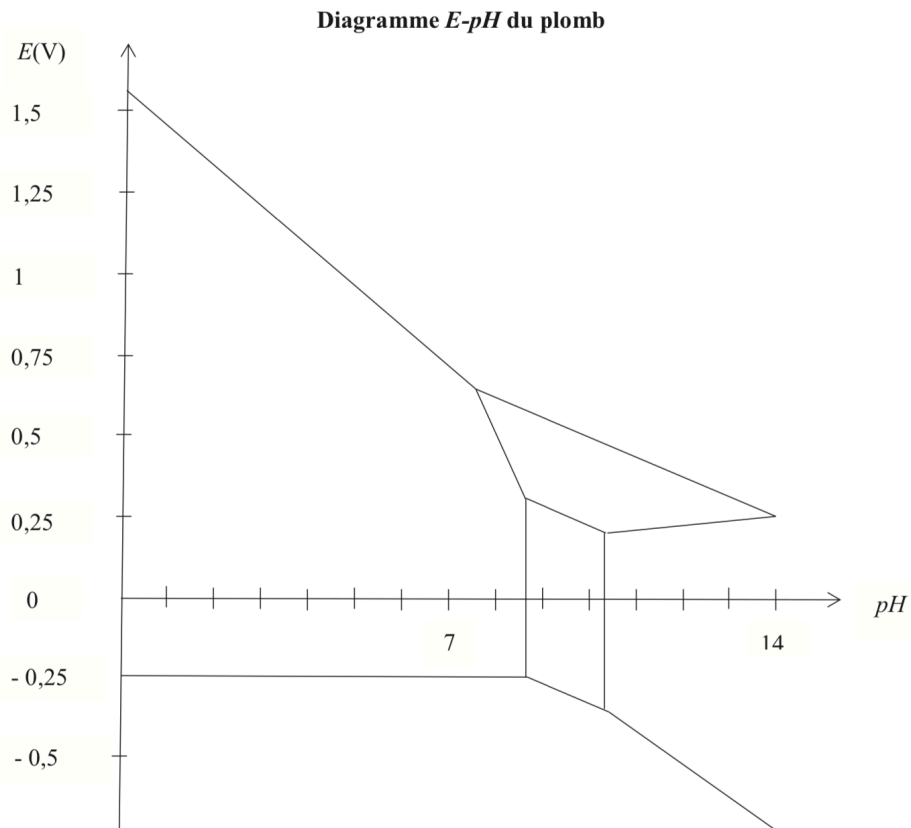
$(RT \ln 10)/F = 0,06 \text{ V}$.

Capacité : $1 \text{ Ah} = 3\,600 \text{ C}$.

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Diagramme potentiel-pH du plomb



FIN DE L'ÉNONCÉ

**Page suivante : les 2 diagrammes E-pH si vous voulez
n'imprimez que cette seule feuille que vous pourrez
joindre à votre copie.**

Les deux diagrammes E-pH réunis

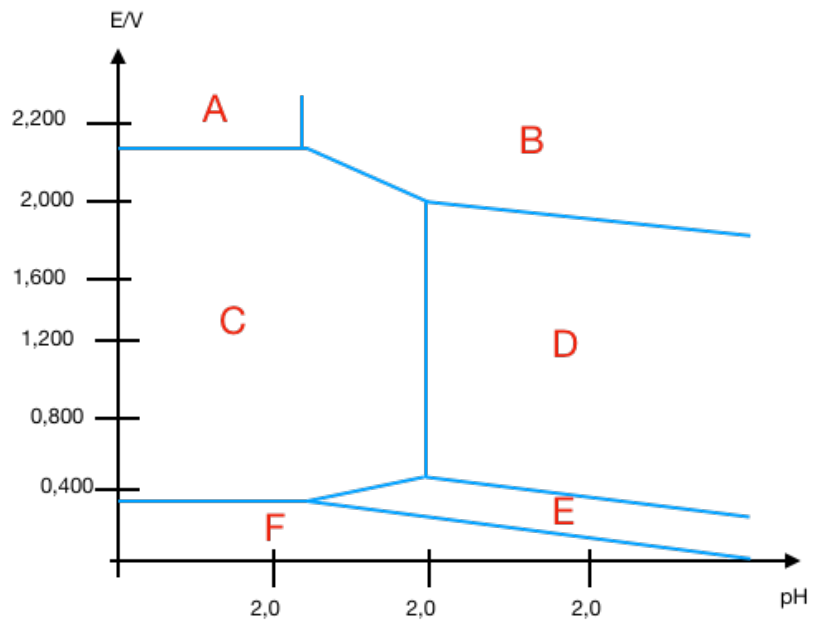


Figure 2 : diagramme potentiel-pH du cuivre

Diagramme E-pH du plomb

