

Année scolaire  
2019/2020

Classes de PCSI

# Devoir de chimie n°6 (option PSI) et n°8 (option PC)

Durée de l'épreuve : 1 heure 30

Usage des calculatrices : autorisé

Des données sont rassemblées en fin d'énoncé.

## Première partie : Accumulateur au 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

- 1) Préciser la composition du noyau de l'atome de plomb  $^{207}_{82}\text{Pb}$ .
- 2) Déterminer les coordonnées du plomb dans le tableau périodique des éléments, et donner son nombre d'électrons de valence. Justifier les réponses avec précision.

### Diagramme potentiel-pH du plomb et stabilité dans l'eau

Le diagramme potentiel-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 suivante.

- 3) Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément plomb dans chacune des espèces apparaissant dans le diagramme. Le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  est-il compatible avec la quantification de la charge ? Proposer une explication.
- 4) 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  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ , en déduire les équations des droites associées au diagramme  $E - \text{pH}$  de l'eau.
- 5) Discuter la stabilité du métal plomb en présence d'une solution aqueuse, suivant les conditions de pH. Lorsqu'une réaction quantitative est attendue, en écrire l'équation.
- 6) La réaction écrite précédemment est en fait très lente. Comparer avec la réaction qui se produirait en mettant un morceau de sodium dans l'eau, dans les mêmes conditions de pH (écrire l'équation, comparer les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de cette réaction avec celle concernant le plomb).

### Prévision de réactions

Dans une solution aqueuse à  $\text{pH} = 10$ , on introduit une spatule du solide  $\text{PbO}$  et une spatule du solide  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Les quantités apportées sont telles que, si tous ces solides se dissolvaient, la concentration des espèces solubles du plomb seraient de l'ordre de grandeur de  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

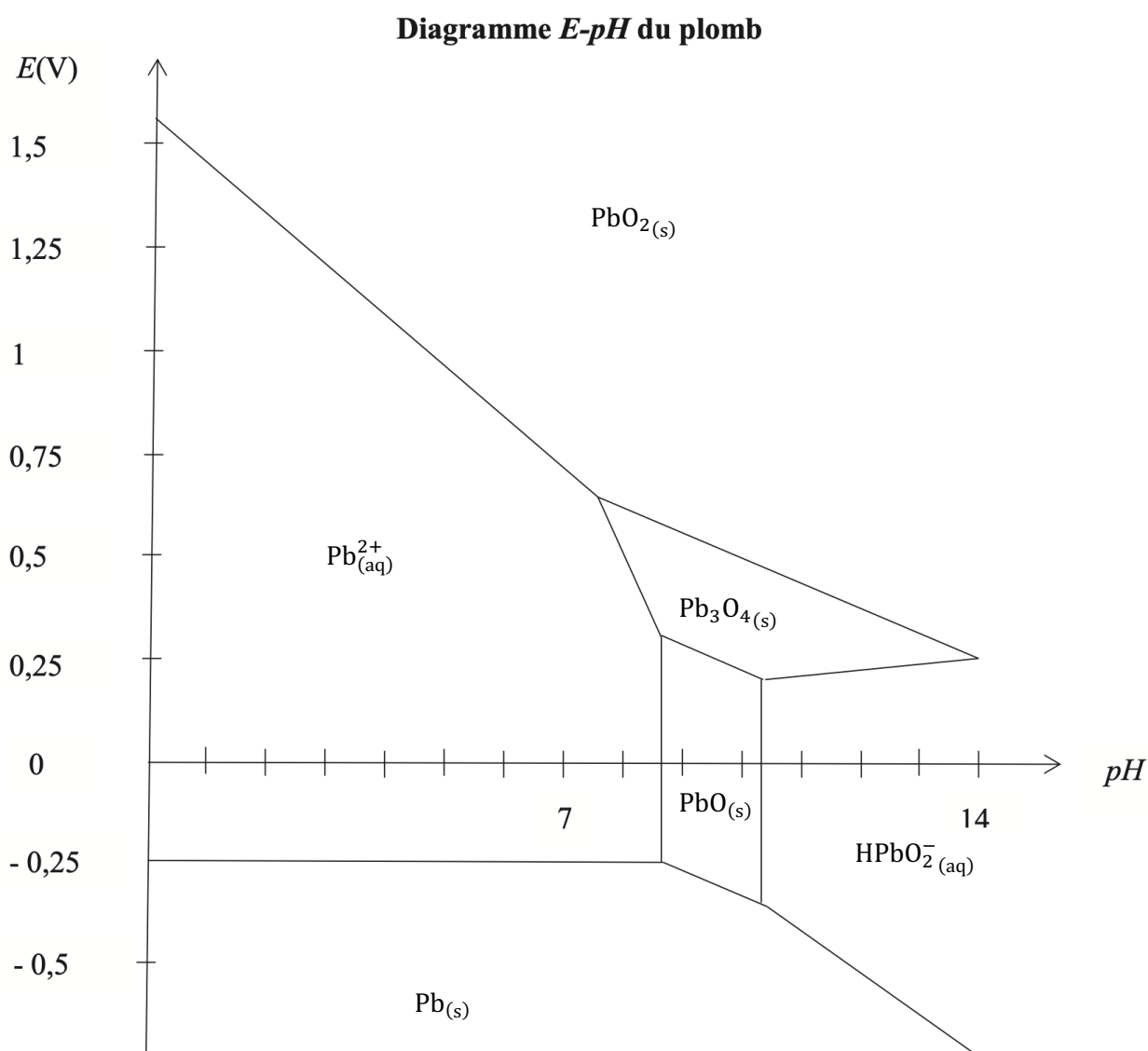
On place la solution sous agitation magnétique et on y introduit les électrodes d'un pH-mètre.

On apporte alors progressivement, à l'aide d'une burette, une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

7) Décrire la solution d'acide chlorhydrique placée dans la burette : quels solutés contient-elle et à quelles concentrations ? Quel est son pH ?

8) En s'appuyant sur le diagramme potentiel-pH du plomb uniquement, décrire ce qui devrait se passer au fur et à mesure qu'on ajoute l'acide chlorhydrique. Écrire les équations des équations qui se produisent successivement et donner leur nature.

*On admettra que les réactions thermodynamiquement prévues sont quasi-instantanées.*



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

On considère une solution d'acide sulfurique de concentration  $C = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette solution est utilisée couramment comme électrolyte dans les accumulateurs au plomb.

On rappelle qu'une telle solution contient très majoritairement les deux solutés suivants : le proton hydraté  $\text{H}^+$  (que l'on peut aussi modéliser par  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et l'ion hydrogènesulfate  $\text{HSO}_4^-$ , ces deux solutés étant chacun pratiquement à la concentration  $C$ .

Par ailleurs, on rappelle que l'ion hydrogènesulfate est un acide faible :  $\text{p}K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$ .

9) Tracer le diagramme de prédominance de ce couple acido-basique.

10) Déterminer la concentration des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  dans cette solution d'acide sulfurique.

Le sulfate de plomb  $\text{Pb}(\text{SO}_4)$  est un solide ionique de produit de solubilité  $K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$ .

11) Déterminer la solubilité du sulfate de plomb dans la solution d'acide sulfurique étudiée précédemment.

12) Les ions  $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$  sont-ils « stables » en milieu très acide ? Discuter, compte tenu du diagramme potentiel-pH et de la réponse à la question précédente.

### Accumulateur au plomb en fonctionnement générateur

Les couples redox qui interviennent dans l'accumulateur au plomb, schématisé ci-dessous, sont :  $\text{PbO}_{2(\text{s})}/\text{Pb}(\text{SO}_4)_{(\text{s})}$  et  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_{(\text{s})}/\text{Pb}_{(\text{s})}$ .

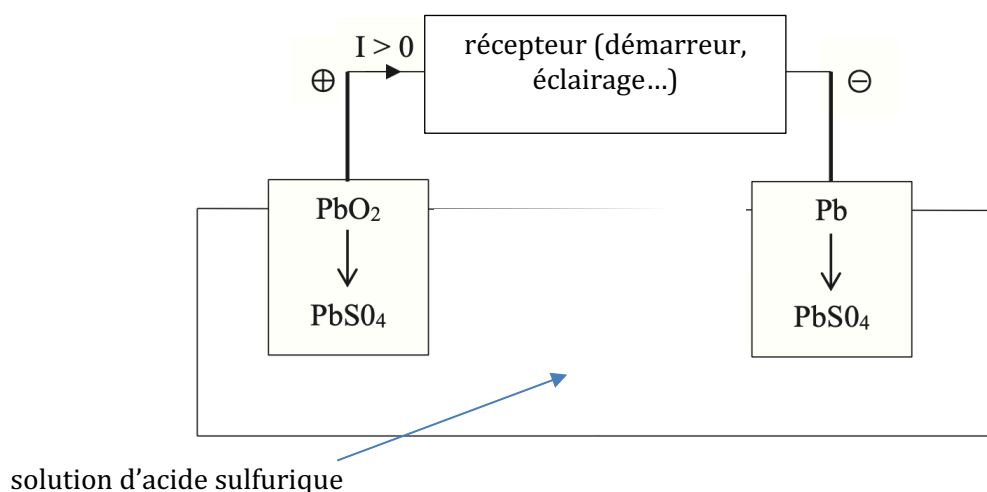


schéma de fonctionnement de l'accumulateur au plomb

13) Écrire les deux demi-équations électroniques appropriées, en précisant celle qui a lieu à l'anode et celle qui a lieu à la cathode. En déduire la réaction de fonctionnement global de l'accumulateur. Comment peut-on qualifier une telle réaction, en termes d'oxydoréduction ?

14) Reproduire le schéma de l'accumulateur et indiquer le déplacement des ions à l'intérieur de la solution d'acide sulfurique lorsque l'accumulateur débite du courant.

15) La tension à vide de l'accumulateur dépend-elle du pH ? Pour quelles raisons utilise-t-on de l'acide sulfurique très concentré comme solution électrolytique ?

16) On souhaite disposer d'un accumulateur de capacité  $Q = 50 \text{ A}\cdot\text{h}$  (capacité courante pour une batterie d'automobile thermique). Déterminer la masse de plomb métallique  $\text{Pb}_{(\text{s})}$  que cet accumulateur doit contenir.

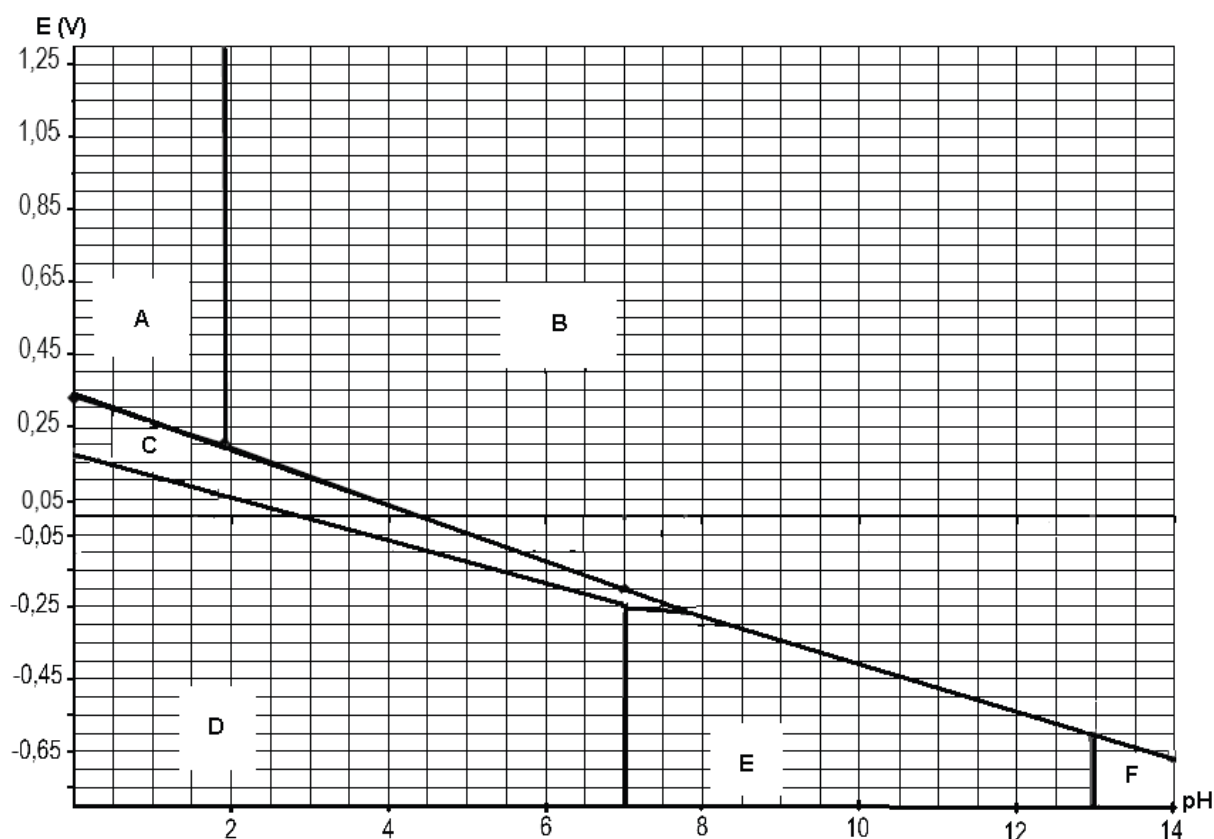
# Deuxième partie : Utilisation de composés du soufre pour la séparation de cations

## Généralités sur quelques composés de l'élément soufre

Le diagramme potentiel  $E$  - pH simplifié de l'élément soufre est fourni ci-dessous.

On a pris en compte les espèces suivantes :  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$  ;  $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{S}_{(\text{s})}$  ;  $\text{HSO}^-_{4(\text{aq})}$  ;  $\text{SO}^{2-}_{4(\text{aq})}$ .

Il a été tracé pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et sous une pression atmosphérique  $p = 1 \text{ bar}$ .



- 1) Attribuer les domaines A, B, C, D, E et F de prédominance ou d'existence aux diverses espèces envisagées en justifiant.
- 2) Préciser la nature de chaque frontière (existence ou prédominance).
- 3) Déterminer la valeur de la pente théorique de la frontière entre les espèces A et C.
- 4) On laisse, à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution acide de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ . On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation à l'aide d'une équation de réaction.

*Cette réaction, très lente, sera négligée par la suite.*

## Précipitation sélective à l'aide du sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  est à température ambiante un gaz très soluble dans l'eau et à l'odeur désagréable d'œuf pourri.

On fait barboter du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  sous la pression de 1,0 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. La concentration molaire de  $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$  dans l'eau est alors constante et vaut  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

5) Écrire l'équation modélisant la dissolution du gaz  $\text{H}_2\text{S}$  dans l'eau. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction ?

À 1,0 L de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) deux sels très solubles : 0,90 g de nitrate de manganèse (II)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_{2(s)}$  et 0,92 g de nitrate de nickel (II)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_{2(s)}$ .

On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide ou de base, tout en maintenant la saturation de  $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$  avec un apport de gaz constant ; on admet donc que la concentration molaire en  $\text{H}_2\text{S}$  reste égale à  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , indépendamment du pH obtenu.

- 6) Exprimer la concentration en ions sulfure  $\text{S}^{2-}$  en fonction de la concentration  $C$  de  $\text{H}_2\text{S}$ , de la concentration en ions  $\text{H}_{(aq)}^+$  et des constantes d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  des couples  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$  et  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ .
- 7) Déterminer le pH de début de précipitation pour chacun des sulfures métalliques ( $\text{MnS}$  et  $\text{NiS}$ ).
- 8) Déterminer le pH de fin de précipitation pour chacun des sulfures métalliques. On supposera dans ce cas que 99% du précipité s'est formé.
- 9) En déduire une méthode de séparation des cations métalliques  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  en solution aqueuse.

## Données

Masses molaires :

$$M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; \\ M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 25°C ( $T = 298 \text{ K}$ ) :  $\frac{RT}{\mathcal{F}} (\ln 10) = 0,06 \text{ V}$

Constantes thermodynamiques à 25°C :

$\text{MnS}$  :  $\text{p}K_{s1} = 9,6$

$\text{NiS}$  :  $\text{p}K_{s2} = 20,5$

Potentiel redox standard à pH = 0 :  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$