

Devoir surveillé n°5

Correction

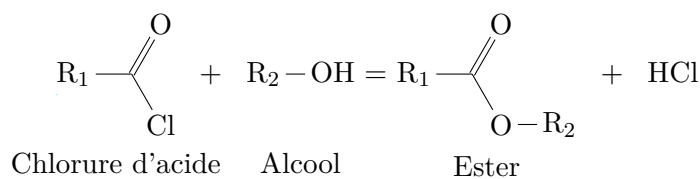
Durée : 3h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Vitesse de la lumière : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,13 \text{ V}$
- $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} = 1,69 \text{ V}$
- $\text{pKs}(\text{PbSO}_4) = 7,67$
- $\text{pKs}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 20,0$
- $d(\text{H}_2\text{SO}_4, 33\%) = 1,45$
- $T_{fus}(\text{H}_2\text{SO}_4, 33\%) = -50^{\circ}\text{C}$
- $T_{fus}(\text{H}_2\text{SO}_4, 20\%) = -15^{\circ}\text{C}$
- $T_{fus}(\text{H}_2\text{SO}_4, 10\%) = -8^{\circ}\text{C}$
- $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{S}) = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 125,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\mathcal{F} = 96500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Bilan: Esterification par un chlorure d'acide

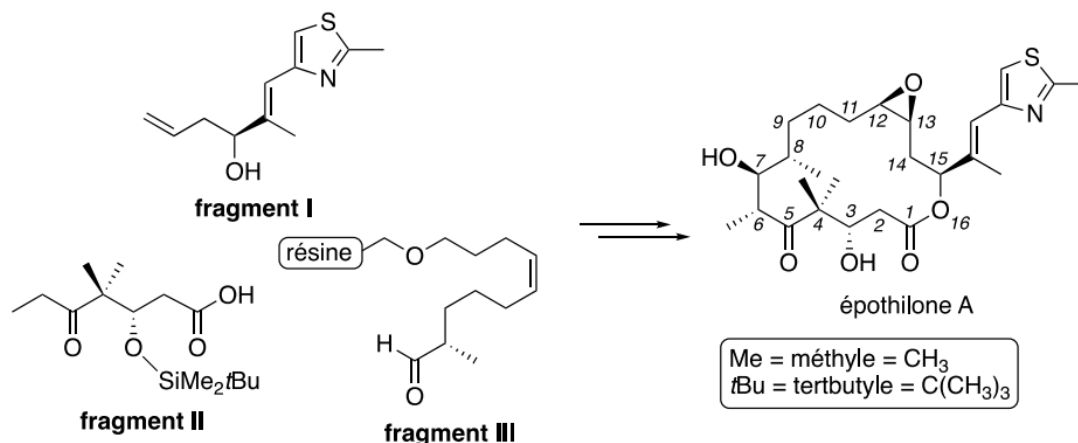


L'estérification est souvent réalisée en milieu basique en présence d'une amine.

I A propos de la synthèse de l'épothilone A

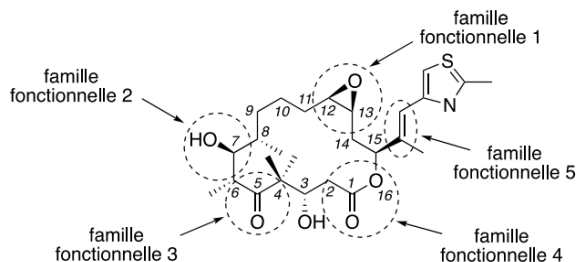
Exercice adapté du sujet CCINP 2023

Les épothilones constituent une nouvelle classe de molécules macrocycliques cytotoxiques à 16 chaînons au fort potentiel en chimiothérapie. Plusieurs épothilones sont actuellement en cours de développement clinique pour le traitement de divers cancers. Ce problème s'intéresse plus particulièrement à la synthèse supportée sur résine de l'épothilone A par l'équipe de K. C. Nicolaou (Journal of the American Chemical Society, 1997, 119, 7960 et Angewandte Chemie International Edition 1997, 36, 2097) à partir des fragments suivants (figure 1) :



I.1 A propos de l'épothilone A

I.1 Nommer les cinq familles fonctionnelles entourées dans la structure de l'épothilone A (figure 2).



Les fonctions sont dans l'ordre de la numérotation epoxyde, alcool, cétone, ester et alcène.

I.2 Attribuer le descripteur stéréochimique R ou S à l'atome de carbone asymétrique repéré par l'indice de position 7 sur la structure de l'épothilone A (figure 2). Justifier la réponse.

L'ordre de priorité selon les règles CIP est $O > C_6 > C_8 > H$. La configuration est donc (S) car le sens de rotation 1- \rightarrow 2 - \rightarrow 3 est trigonométrique avec le groupement le moins prioritaire vers l'arrière.

I.3 Attribuer le descripteur stéréochimique E ou Z à la double liaison C=C hors du cycle de l'épothilone A. Justifier la réponse.

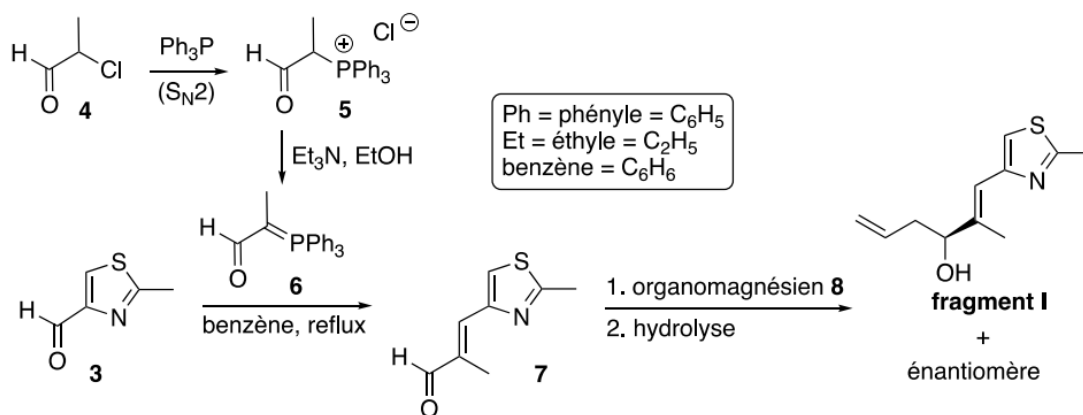
La liaison est (E) car les groupements prioritaires selon les règles CIP sont à l'opposé l'un de l'autre.

I.4 Identifier tous les éléments stéréogènes de l'épothilone A et déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration différents de l'épothilone A. Justifier la réponse.

L'épothilone possède 7 carbones asymétriques (C_3 , C_6 , C_7 , C_8 , C_{12} , C_{13} et C_{15}) ainsi que 2 doubles liaisons C=C. Cependant une des doubles liaisons est contrainte par le cycle à 5 et doit donc être Z et les configurations des deux carbones asymétriques de la fonction epoxyde (C_{12} et C_{13}) sont dépendantes l'une de l'autre. Ainsi, il y a 7 centres stéréogéniques indépendants soit $2^7 = 128$ stéréoisomères de configuration pour l'épothilone A.

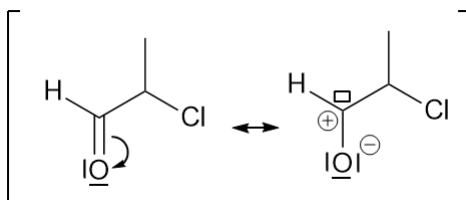
I.2 Synthèse du fragment I

La synthèse du fragment I repose sur la séquence suivante :



I.5 Repérer le(s) site(s) électrophile(s) de l'espèce 4. Justifier la réponse. Donner le type VSEPR (AX_pE_q) de l'atome de phosphore de la triphénylphosphine (Ph₃P). Justifier le caractère nucléophile de cet atome.

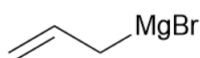
4 possède un atome de chlore qui est très électronégatif. Par effet inductif, le carbone fonctionnel associé est chargé partiellement positivement et donc est électrophile. De plus, le carbone fonctionnel de l'aldéhyde est également électrophile par effet mésomère et inductif.



La triphénylphosphine est du type AX₃E₁ et donc est pyramidale. Le phosphore est nucléophile en raison de son doublet non liant qui est réactif.

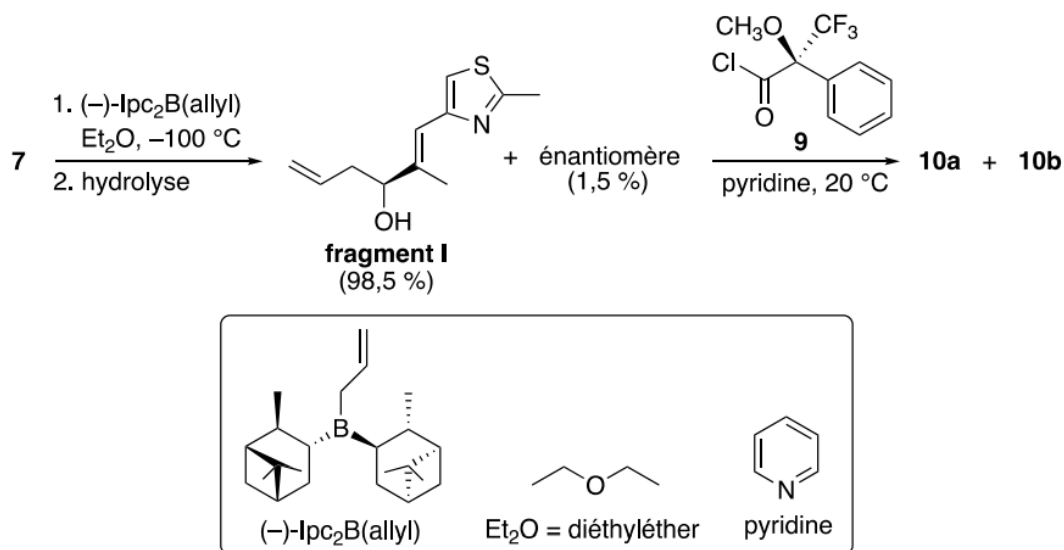
I.6 Proposer une structure pour l'organomagnésien 8. Proposer un mécanisme modélisant la réaction de l'espèce 7 avec l'organomagnésien 8. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction. Indiquer si le mélange du fragment I et de son énantiomère est optiquement actif. Justifier la réponse.

On peut proposer d'utiliser l'organomagnésien suivant :



Le mécanisme est celui de l'addition d'un organomagnésien sur une cétone, tel que dans le cours. On obtient indifféremment les deux énantiomères possibles du fragment I car l'addition est non stéréosélective. En effet, l'organomagnésien peut s'additionner sur les deux faces de la cétone. Ainsi on obtient un mélange racémique qui est inactif optiquement.

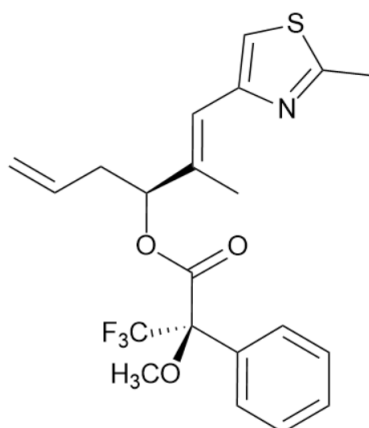
L'allylborane chirale (-)-Ipc₂B(allyl) réagit comme un organomagnésien. En l'additionnant à basse température sur le composé 7, les auteurs sont parvenus à obtenir très majoritairement le fragment I. Ils ont pu déterminer les proportions du fragment I et de son énantiomère à l'aide de la méthode de dérivation de Mosher consistant à faire réagir quantitativement le mélange obtenu avec le chlorure d'acide chiral 9. Dans le schéma 3, l'espèce 10a provient de la réaction entre le chlorure d'acide 9 et le fragment I et l'espèce 10b de la réaction entre le chlorure d'acide 9 et l'énantiomère du fragment I :



Source : J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *The Journal of Organic Chemistry*, **1969**, *34*, 2543.

I.7 Représenter l'espèce 10a.

On utilise la banque de réaction pour trouver :



I.8 Indiquer la relation d'isomérisie qui lie les composés 10a et 10b. Expliquer pourquoi la réaction quantitative avec le chlorure d'acide 9 permet a priori de déterminer les proportions du fragment I et de son énantiomère par analyse en résonance magnétique nucléaire du proton.

10 a et 10b sont deux diastéréoisomères. Ainsi leurs propriétés physiques et chimiques sont différentes. On peut donc les différencier par RMN par exemple.

I.9 Le pouvoir rotatoire α du mélange obtenu lors de la réaction de l'espèce chimique 7 avec l'allylborane (-)-Ipc₂B(allyl), composé de 98,5 % de fragment I et 1,5 % de son énantiomère, mesuré à 22°C à une concentration de $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le chloroforme (CHCl₃) avec une cuve de 1,00 dm en utilisant la raie D du sodium, est égal à $-0,202^\circ$. Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ du fragment I dans les mêmes conditions.

On a par application de la loi de Biot, en notant avec un ' les grandeurs associées à l'énantiomère de I :

$$\alpha = l[I][\alpha]_I + l[I'][\alpha]_{I'}$$

Comme I' est l'énantiomère de I on a :

$$[\alpha]_{I'} = -[\alpha]_I$$

Et donc :

$$\alpha = l[\alpha]_I([I] - [I'])$$

Finalement :

$$[\alpha]_I = \frac{\alpha}{l([I] - [I'])} = \frac{\alpha}{lC_o(\%I - \%I')} = -0,208^\circ \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$$

II Chimie du cuivre

On cherche dans cette partie à étudier différentes propriétés du cuivre ($Z = 29$). On rappelle que le cuivre est une exception à la règle de Klechkowsky.

II.1 Etude des propriétés atomiques

II.1 Donner la configuration électronique du cuivre en la justifiant.

Le cuivre a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. En effet, un électron de la 4s a été promu dans la 3d. Cela permet d'avoir une sous-couche remplie et une sous-couche à demi remplie ce qui la stabilise par rapport au respect strict des règles.

II.2 Préciser la position du cuivre dans la classification périodique.

On fait attention à ne pas se tromper à cause de l'exception. Le plus grand nombre quantique est 4 donc le cuivre est dans la 4e période de la classification périodique. Et le cuivre possède 11 électrons de valence, il est donc dans la 11e colonne de la classification périodique.

II.3 Préciser le(s) ion(s) stable(s) attendu(s) pour le cuivre. Justifier.

Si on regarde la configuration électronique modifiée, on peut facilement former Cu^{2+} pour vider la 4s.

II.4 L'énergie de première ionisation correspond à l'énergie minimale qu'il faut apporter pour arracher un électron à un atome selon la réaction :



On cherche à ioniser le cuivre en Cu^+ à l'aide d'un rayonnement électromagnétique. L'énergie de 1ere ionisation du cuivre vaut : $E_1(\text{Cu}) = 7,72638 \text{ eV}$

a) Déterminer la longueur d'onde de ce rayonnement.

On rappelle les formules :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

On a donc :

$$\lambda = \frac{hc}{E} = 161 \text{ nm}$$

b) Préciser la nature du rayonnement utilisé.

Il s'agit d'un rayonnement dans les UV.

II.2 Acidité des ions Cu^{2+} en solution

Lorsqu'en solution aqueuse, l'ion cuivre Cu^{2+} s'entoure de six molécules d'eau pour former l'entité $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La réaction est quantitative donc la notation $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ est équivalente à $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(\text{aq})}^{2+}$. Cette entité est un complexe de coordination. Chaque atome d'oxygène est lié au cuivre par une liaison de coordination, considérée ici comme une liaison covalente non décrite dans le modèle de Lewis. Cette liaison particulière a pour conséquence d'affaiblir la liaison O-H dans les molécules d'eau. Par conséquent, on observe que $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est un acide faible et sa base conjuguée est $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$.

II.5 Déterminer la géométrie du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ centré autour de l'atome de cuivre.

Le complexe est de type AX_6 . C'est donc une géométrie octaédrique.

II.6 On dissout 9,35 g de nitrate de cuivre dans un 0,50 L d'eau distillée puis on dilue par 10 la solution obtenue.

a) Déterminer la concentration en complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

On a avant dilution :

$$[\text{Cu}^{2+}]_{Av} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{V} = \frac{m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} V} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Après dilution on a :

$$[\text{Cu}^{2+}]_o = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{Av}}{10} = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) Sachant que le pH de la solution est mesuré à 4,6, déterminer le pKa du couple $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} / [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$.

On peut écrire la réaction acido-basique :



On peut ensuite écrire la loi d'action des masses :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}]C^o} = \frac{x_f^2}{([\text{Cu}^{2+}]_o - x_f)C^o}$$

Or on sait que :

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

On a donc :

$$K_a = \frac{10^{-2\text{pH}}}{([\text{Cu}^{2+}]_o - 10^{-\text{pH}})C^o} = 6,3 \times 10^{-8}$$

On en déduit :

$$\text{p}K_a = -\log(K_a) = 7,2$$

II.3 Solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$

II.7 Déterminer le pH d'apparition du 1er grain de solide pour une solution de concentration en Cu^{2+} de $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On applique le critère d'apparition du solide :

$$Q_r \geq K_s$$

On a donc :

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2 \geq K_s$$

On en déduit :

$$[\text{HO}^-] \geq \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Cu}^{2+}]}}$$

Or :

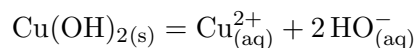
$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log([\text{HO}^-])$$

Donc la précipitation démarre pour :

$$\text{pH} \geq \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_s - \frac{1}{2}\log([\text{Cu}^{2+}]) = 5,0$$

II.8 Déterminer la solubilité du dihydroxyde de cuivre dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 10$.

On imagine un système saturé. Il y a donc équilibre de solubilité :



On peut donc écrire la loi d'action des masses :

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2$$

Or l'avancement volumique de la réaction vaut :

$$\xi_f = [\text{Cu}^{2+}] = s$$

Et on sait que la concentration en soude est fixée :

$$[\text{HO}^{-}] = 10^{pH-pK_e} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc :

$$K_s = s[\text{HO}^{-}]^2$$

Donc :

$$s = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.9 Rappeler la définition d'une solution tampon. Proposer, en le justifiant, le couple le plus adapté parmi les couples acido-basiques suivants pour faire une telle solution pour $\text{pH} = 10$. Préciser le mode de préparation d'une telle solution en une phrase.

Acide	CH_3COOH	HCN	NH_4^+	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}
Base	CH_3COO^-	CN^-	NH_3	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
pKa	4,8	9,3	9,2	2,1	7,2	12,4

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base ou par dilution. Une telle solution est préparée en mélangeant des quantités équimolaires d'un acide faible et de sa base conjuguée. En effet, on aura :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) = \text{pKa}$$

Il faut choisir un couple dont le pKa est proche de la valeur de pH souhaité, par exemple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ou HCN/CN^- .

II.10 A 40 mL d'une solution de sulfate de cuivre à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute 10 mL d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 1,0 g de soude. Déterminer l'état final du système.

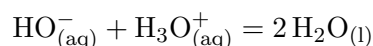
On applique la méthode de la RP pour trouver la 1ere RP. Faisons le bilan des espèces actives d'un point de vue acido-basique. Pour HO^- :

$$[\text{HO}^{-}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}V} = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et HCl est un acide fort, dont entièrement dissocié en H_3O^+ et Cl^- . On a donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_o = [\text{H}_3\text{O}^+]_i \times \frac{V_i}{V_o} = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La 1ere RP est :



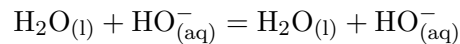
La constante vaut :

$$K_1^o = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

Il s'agit donc d'une réaction quantitative. On peut simplement déterminer l'état d'équilibre :

Espèce	HO ⁻	H ₃ O ⁺
Concentration (mol · L ⁻¹)	0,48	0

La 2e réaction prépondérante est :



Elle ne modifie pas l'état final. On a donc :

Espèce	HO ⁻	H ₃ O ⁺
Concentration (mol · L ⁻¹)	0,48	0

On cherche ensuite si le solide apparait. On applique pour cela le critère d'apparition :

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2 \geq K_s$$

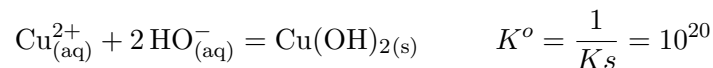
Déterminons d'abord la concentration initiale en Cu²⁺ :

$$[\text{Cu}^{2+}]_o = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \times V_i}{V_o} = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc calculer :

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 0,018 > 10^{-20} = K_s$$

Il y a donc apparition du solide :



La réaction est donc supposée quantitative, le réactif limitant est le cuivre II. On trouve :

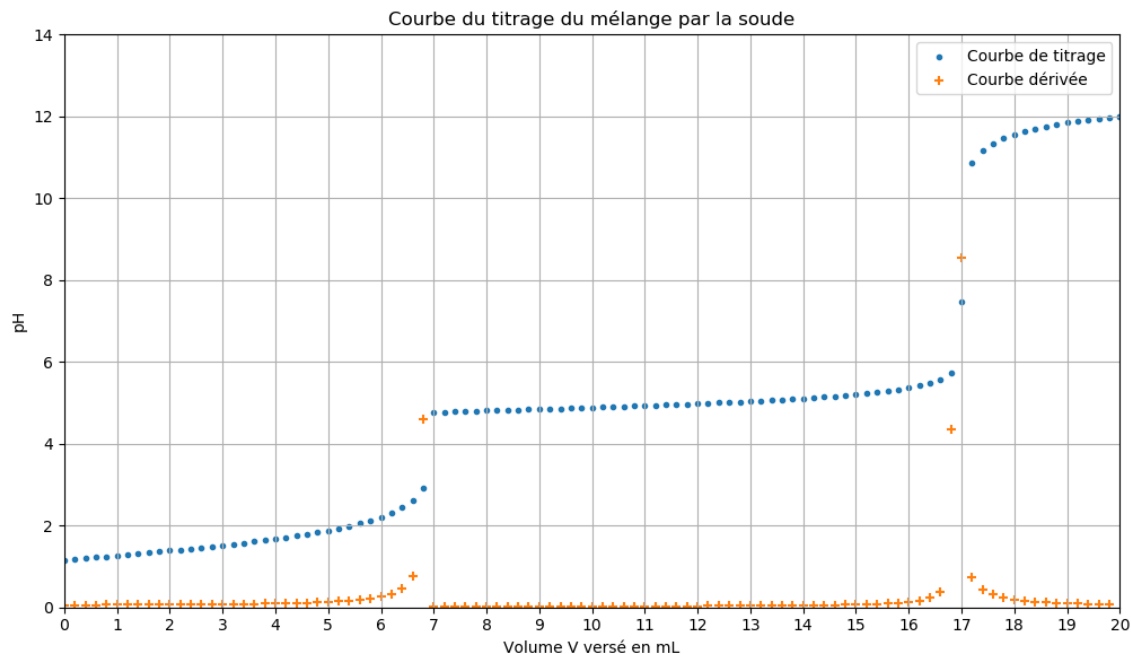
$$\xi_{max} = 4,0 \text{ mmol}$$

On obtient à l'état final :

Espèce	Cu ²⁺	HO ⁻	H ₃ O ⁺	Cu(OH) ₂
n (mmol)	0	20	0	4

II.4 Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre (II)

On réalise le titrage de pH-métrique de 10 mL d'une solution d'acide nitrique, acide fort, et de nitrate de cuivre (II) par une solution de soude à $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On obtient la courbe de dosage donnée ci-dessous.

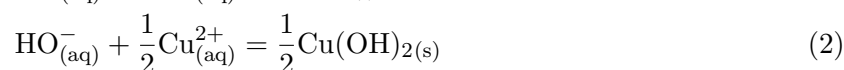


II.11 Faire le bilan des espèces actives présentes à l'état initial dans la solution titrante et dans la solution titrée.

L'acide nitrique est un acide fort donc il est complètement dissocié. On le remplace par des ions H_3O^+ à la concentration C_2 . La soude sera elle remplacée par HO^- car Na^+ n'a pas de propriétés acido-basiques. Le nitrate de cuivre se dissocie lui en Cu^{2+} , pouvant précipiter, et NO_3^- qui est une base indifférente dans l'eau.

II.12 Déterminer les équations des deux réactions se déroulant lors de ce titrage. On équilibrera ces deux réactions avec un coefficient stœchiométrique de 1 pour les ions hydroxydes pour les deux. Déterminer la constante thermodynamique de ces deux réactions.

Les deux réactions susceptibles de se produire lors du titrage sont :



On reconnaît la réaction (1) comme étant l'inverse de l'autoprotolyse de l'eau. On a donc :

$$K_1^o = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

Pour la réaction (2), on remarque que c'est la réaction de précipitation du cuivre mais avec des coefficients stœchiométriques divisés par deux. On a donc :

$$K_2^o = \left(\frac{1}{K_s} \right)^{\frac{1}{2}} = 10^{10}$$

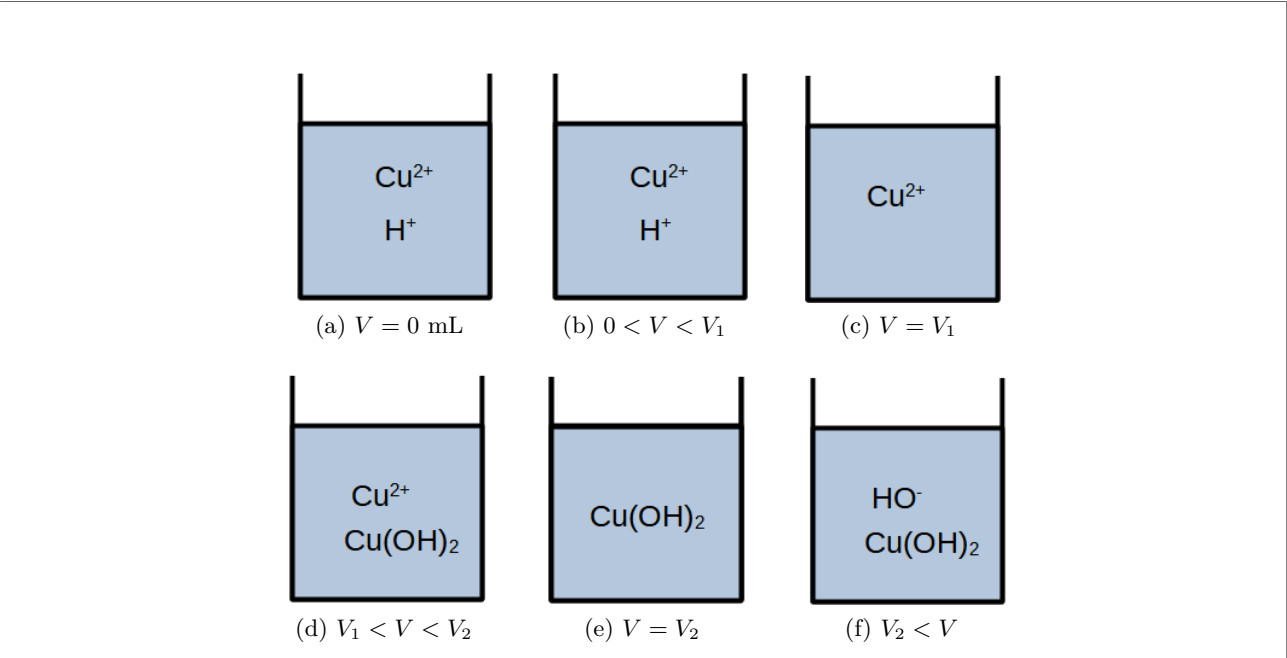
II.13 Justifier que ces réactions sont adaptées à un titrage ou non. On admettra qu'elles sont successives.

Les deux réactions sont quantitatives. Étant successives comme l'annonce l'énoncé, elle sont chacune unique lorsqu'elle se produisent. La réaction (1) est une réaction acido-basique donc elle est rapide. La réaction (2) est une réaction de précipitation, donc probablement également rapide.

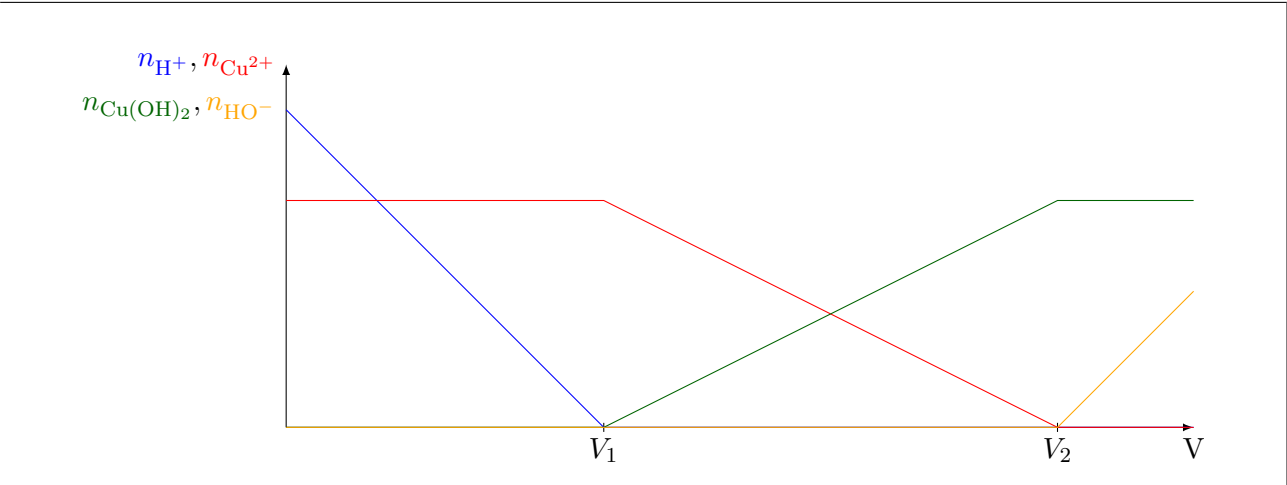
II.14 A l'aide des réponses aux questions précédentes, déterminer quelle réaction a lieu en 1er. Préciser le critère appliqué.

La première réaction se produisant est celle de plus grande constante thermodynamique. Il s'agit donc de la réaction (1). La réaction (2) se produit seulement par la suite.

II.15 A l'aide de schémas simples, préciser la composition qualitative de la solution titrée au différents moments du titrage : $V = 0 \text{ mL}$; $0 < V < V_1$; $V = V_1$, $V_1 < V < V_2$, $V = V_2$, $V_2 < V$ où V_1 et V_2 sont les deux volumes équivalents. N'indiquer que les espèces pertinentes sur ces schémas.



II.16 En déduire le tracé, sur le même graphique, des courbes $n_{\text{H}^+} = f(V)$, $n_{\text{Cu}^{2+}} = f(V)$, $n_{\text{Cu(OH)}_2} = f(V)$ et $n_{\text{HO}^-} = f(V)$.



II.17 Calculer la concentration C_2 en acide nitrique et C_3 en ions Cu^{2+} de la solution initiale en exploitant le titrage.

On utilise la 1ère équivalence pour déterminer la concentration en H_3O^+ car il réagit en premier.
 On lit : $V_1 = 7,0 \text{ mL}$. On a donc la relation à l'équivalence :

$$n_{\text{HO}^-,1} = n_{\text{H}^+}$$

On en déduit :

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_0} = 0,070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et on a à la 2e équivalence :

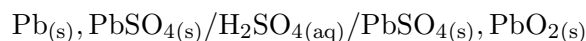
$$n_{\text{HO}^-} \cdot 2 = 2n_{\text{Cu}^{2+}}$$

On lit : $V_2 = 17,0 \text{ mL}$. On a donc :

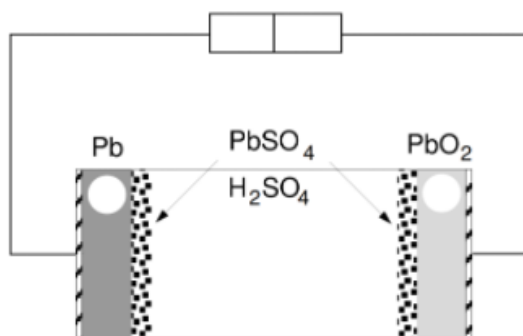
$$C_3 = \frac{C_1(V_2 - V_1)}{2V_0} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

III Etude d'un accumulateur au plomb

La batterie d'une voiture est constituée de plusieurs accumulateurs au plomb. Un accumulateur, souvent appelé à tort « batterie » ou « pile rechargeable », est un dispositif électrochimique constitué de deux électrodes permettant de convertir réversiblement (contrairement à une pile) l'énergie chimique en énergie électrique. Les accumulateurs au plomb malgré leur toxicité et leur masse importante sont toujours très utilisés puisqu'ils permettent de délivrer des fortes intensités (nécessaires au démarrage de la voiture), sont efficaces et particulièrement robustes dans le temps. La représentation schématique d'un accumulateur au plomb est donnée ci-dessous :



On considérera que les activités des espèces dissoutes sont assimilables aux concentrations et on étudiera l'accumulateur au plomb à une température de 25°C . L'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ est un diacide. Sa première acidité est considérée comme forte et sa deuxième acidité a un $\text{pK}_a = 2,0$. La solution aqueuse a une concentration initiale en acide sulfurique à 33% en masse de H_2SO_4 . On donne le schéma de principe d'un accumulateur au plomb ci-dessous. Le couple d'oxydoréduction mis en jeu dans la partie de gauche est le couple PbSO_4/Pb et celui dans la partie de droite est $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$.



III.1 Préciser le rôle joué par la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb.

Il s'agit d'une part de permettre la précipitation du sulfate de plomb mais également de permettre la circulation des ions afin d'assurer l'électroneutralité à chaque électrodes. C'est la solution électrolytique des deux électrodes.

III.2 Expliquer l'absence du pont salin.

Les deux électrodes possèdent la même solution électrolytique. De plus, les espèces redox sont solides et donc ne vont pas se mélanger en solution. Ainsi, il est possible de ne mettre qu'une unique solution électrolytique sans pont salin.

III.3 Montrer que la concentration molaire de l'acide sulfurique 33% est égale à $4,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Considérons une masse m_{sol} de solution d'acide sulfurique. Il y a donc une masse d'acide sulfurique dedans :

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times m_{sol}$$

Cela représente une quantité de matière :

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times m_{\text{sol}}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

Or le volume de la solution considérée vaut :

$$V_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{\rho_{\text{sol}}} = \frac{m_{\text{sol}}}{d_{\text{sol}} \rho_{\text{eau}}}$$

On a donc finalement la concentration :

$$C = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{sol}}} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} d_{\text{sol}} \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 4,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

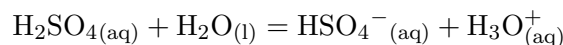
III.4 Montrer que le pH de la solution d'acide sulfurique est de -0,69 (solution acide très concentrée) et montrer que la concentration en ions sulfates dans la solution est :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On étudie les réactions acide base en solution et on applique la méthode de la RP. Il y a bien sur H_2SO_4 . On peut faire l'état initial :

EI	H_2SO_4	HSO_4^-	SO_4^{2-}	H_3O^+
Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	4,88	0	0	0

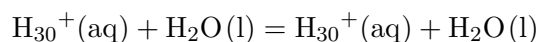
On considère donc la première dissociation de l'acide sulfurique :



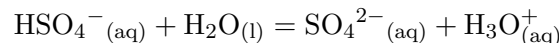
Cette réaction est considérée comme totale car la première acidité de l'acide sulfurique est dite forte. On a donc à la fin :

EF1	H_2SO_4	HSO_4^-	SO_4^{2-}	H_3O^+
Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	4,88	0	4,88

La 2e RP est alors :



Elle ne modifie pas le système. Avec la méthode de la RP, on devrait s'arrêter là. Mais l'énoncé nous demande de déterminer $[\text{SO}_4^{2-}]_f$. On considère donc la deuxième dissociation de l'acide sulfurique :



Cette réaction a pour constante $K^o = 10^{-pK_{a2}} = 10^{-2}$. Il s'agit donc de l'équilibre de contrôle. On peut donc écrire la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

En notant $C_o = 4,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et x_f l'avancement volumique final on obtient :

$$K^o = \frac{x_f \times (C_o + x_f)}{C_o - x_f}$$

On résout à la calculatrice et on obtient $x_f = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a donc l'état final :

EF2	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₃ O ⁺
Concentration (mol · L ⁻¹)	0	4,87	0,01	4,89

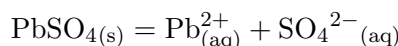
On peut donc calculer le pH :

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -0,69$$

Ce pH est étonnant mais traduit simplement la très forte acidité de la solution.

III.5 Déterminer alors la concentration résiduelle en ions Pb²⁺ dans la solution d'acide sulfurique. Sachant que le seuil de tolérance de plomb dans l'eau potable est de 0,25 μmol · L⁻¹, préciser si les accumulateurs au plomb risquent de polluer fortement l'environnement en cas de fuite de l'électrolyte.

On considère la dissolution du sulfate de plomb. On a donc la réaction :



Sa constante vaut $K_s = 2,1 \times 10^{-8}$. On peut appliquer la loi d'action des masses et obtenir :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

En notant x_f l'avancement volumique et C_1 la concentration en SO₄²⁻ calculée précédemment, on obtient :

$$K_s = x_f \times (C_1 + x_f)$$

On fait l'hypothèse de faible avancement :

$$x_f \ll C_1$$

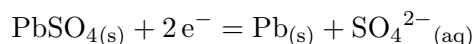
On a donc :

$$x_f \simeq \frac{K_s}{C_1} = 2,1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On vérifie bien l'hypothèse de faible avancement. On observe donc que cette valeur est dix fois plus grande que le seuil de potabilité. Dans le cadre d'une fuite, il est cependant probable que la dilution fasse redescendre cette valeur sous le seuil.

III.6 Écrire les demi-équations d'oxydoréduction associées aux deux couples ainsi que l'expression générale de leur potentiel de Nernst.

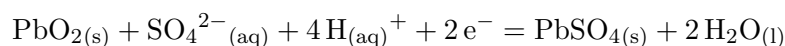
On considère le couple PbSO₄/Pb :



On peut donc écrire le potentiel de Nernst :

$$E_g = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^o + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{C^o}{[\text{SO}_4^{2-}]} \right) \quad (3)$$

Passons au couple PbO₂/PbSO₄ :

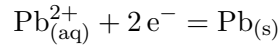


On peut donc écrire la loi de Nernst :

$$E_d = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^o + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}] \times [\text{H}^+]^4}{C^{o5}} \right) \quad (4)$$

III.7 Exprimer $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^o$ en fonction de $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^o$ et K_{PbSO_4} et montrer qu'il vaut -0,36 V.

Écrivons la demi-équation associée au couple Pb^{2+}/Pb :



On peut donc écrire :

$$E_g = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^o + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln([\text{Pb}^{2+}]) \quad (5)$$

D'après l'unicité du potentiel, on peut faire (1) - (3). On obtient :

$$\begin{aligned} E_g - E_g &= E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^o + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln\left(\frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}\right) - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^o - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln([\text{Pb}^{2+}]) \\ &= E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^o - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^o + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln\left(\frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}] \times [\text{Pb}^{2+}]}\right) \\ &= E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^o - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^o + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln\left(\frac{1}{K_s}\right) \end{aligned}$$

On a donc :

$$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^o = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^o + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln(K_s) = -0,36 \text{ V}$$

III.8 Déterminer les potentiels de chaque électrode de l'accumulateur au plomb ainsi que sa force électromotrice.

On peut maintenant appliquer les lois de Nernst (1) et (2) :

$$E_g = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^o + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln\left(\frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}\right) = -0,30 \text{ V}$$

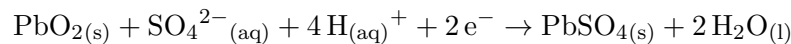
$$E_d = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^o + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln([\text{SO}_4^{2-}] \times [\text{H}^+]^4) = 1,71 \text{ V}$$

On peut donc calculer la fem :

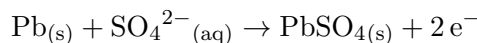
$$e = E_d - E_g = 1,71 - (-0,30) = 2,01 \text{ V}$$

III.9 En déduire la polarité de l'accumulateur, la cathode, l'anode, les réactions aux électrodes ainsi que l'équation de réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur lors de sa décharge.

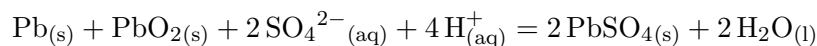
On sait que la cathode correspond donc au plus grand potentiel. C'est donc l'électrode de droite. Il s'y produit alors la réaction électrochimique :



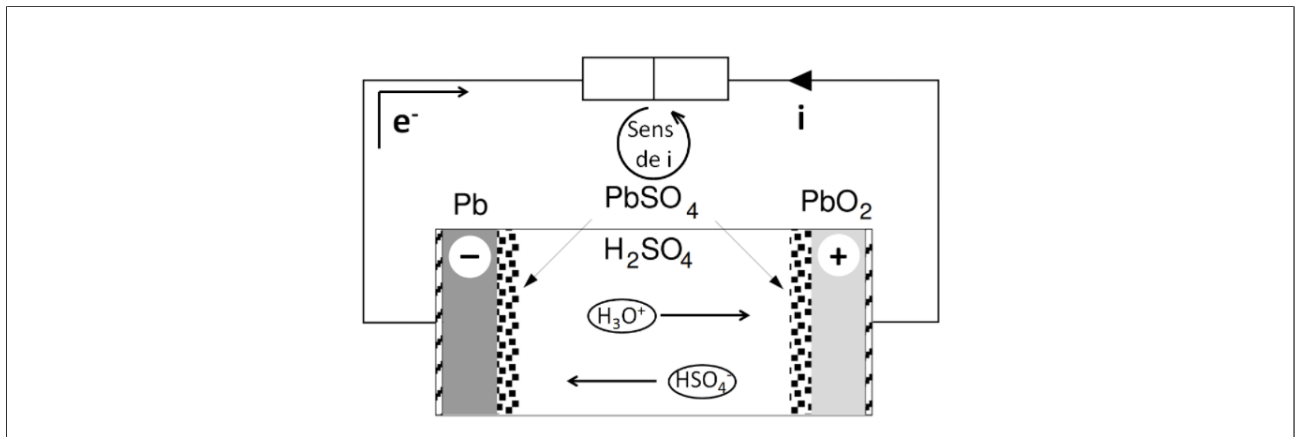
En ce qui concerne le côté gauche, l'anode, on a :



On a donc l'équation globale :



III.10 Recopier le schéma et y indiquer les pôles, la cathode, l'anode, le mouvement de tous les porteurs de charge ainsi que le sens du courant lors de sa décharge.



III.11 Préciser si la réaction de fonctionnement de la pile est une dismutation, une médiamutation ou aucun des deux. Justifier.

On observe que l'on produit PbSO_4 d'une part en tant qu'oxydant d'un couple et d'autre part en tant que réducteur. Il s'agit donc d'une médiamutation.

III.12 Les batteries au plomb résistent à des températures de -40°C lorsqu'elles sont chargées mais sont plus sensibles lorsqu'elles commencent à se décharger. Expliquer précisément ce phénomène.

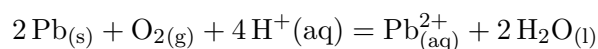
On constate que la réaction de la pile consomme des ions SO_4^{2-} et produit de l'eau. Ainsi l'électrolyte est de plus en plus dilué. Par conséquent, comme l'indiquent les données, sa température de fusion augmente et il risque de se solidifier, ce qui nuit au bon fonctionnement de la pile.

III.13 Une batterie de voiture délivre une tension d'environ 12 V. Préciser le nombre d'accumulateurs au plomb nécessaire et leur organisation électronique.

On sait que l'accumulateur se comporte comme un générateur de tension. Ainsi, pour augmenter la tension, il faut placer plusieurs générateurs en série. Il en faut 6 pour arriver à 12 V.

III.14 Une batterie au plomb laissée à l'air libre se dégrade lentement. Proposer une équation de réaction à l'origine de la dégradation et déterminer sa constante de réaction.

Il peut y avoir réaction du plomb Pb avec le dioxygène :



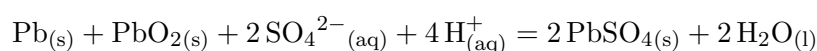
On peut calculer la constante thermodynamique :

$$K^o = 10^{\frac{4}{e_o} \times (E^o_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^o_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}})} = 10^{106}$$

On peut dire que cette réaction est pour le moins favorisée thermodynamiquement !

III.15 Deux désavantages des accumulateurs au plomb sont leurs rapports « Energie/Masse » et « Charge/Masse ». Un accumulateur au plomb de 1 kg délivre au maximum une charge d'environ 20 A.h lors de sa décharge (contre environ 50 A.h pour un accumulateur Lithium-ion à tension égale). Déterminer le rapport charge/masse d'un accumulateur au plomb et commenter.

On rappelle l'équation de la pile :



On va calculer la quantité nécessaire et suffisante de produit pour obtenir la circulation de n moles d'électrons. On sait que la réaction précédente fait circuler 2 électrons. On a donc :

$$n = 2\xi$$

On a de plus :

$$\begin{aligned}n_{\text{Pb}} &= \xi = \frac{n}{2} \\n_{\text{PbO}_2} &= \xi = \frac{n}{2} \\n_{\text{SO}_4^{2-}} &= \frac{\xi}{2} = n \\n_{\text{H}^+} &= 4\xi = 2n\end{aligned}$$

On observe que H^+ et SO_4^{2-} proviennent de la solution à 33% en acide sulfurique (concentration C_o). On a donc besoin d'un volume de solution :

$$V = \frac{n}{C_o}$$

On peut alors calculer les masses associées et la masse totale :

$$\begin{aligned}m_{\text{tot}} &= m_{\text{Pb}} + m_{\text{PbO}_2} + m_{\text{solution}} \\&= \frac{n}{2} \times M_{\text{Pb}} + \frac{n}{2} \times M_{\text{PbO}_2} + n \times \frac{\rho}{C_o} \\&= n \left(\frac{M_{\text{Pb}}}{2} + \frac{M_{\text{PbO}_2}}{2} + \frac{\rho}{C_o} \right)\end{aligned}$$

On sait ensuite que la circulation d'une quantité n d'électrons implique une charge :

$$Q_{\text{tot}} = n \times \mathcal{F}$$

On peut donc calculer le rapport :

$$\frac{Q_{\text{tot}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{\mathcal{F}}{\frac{M_{\text{Pb}}}{2} + \frac{M_{\text{PbO}_2}}{2} + \rho \times C_o} = 1,9 \times 10^2 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$$

Pour un accumulateur de 1kg, il y a donc une charge qui peut circuler :

$$C_{1\text{kg}} = 1,9 \times 10^5 \text{ C}$$

Rappelons que $1 \text{ A} \cdot \text{h}^{-1} = 3600 \text{ C}$. On a donc :

$$C_{1\text{kg}} = 52 \text{ A} \cdot \text{h}^{-1}$$

On reste dans le bon ordre de grandeur et la différence peut s'expliquer par les masses négligées : excès de réactif, coque de protection, câbles, etc...

FIN DE L'ÉNONCÉ